ISSN0386-8257

臨時別冊・数理科学

SGCライブラリ
54

For Senior & Graduate Courses

非平衡統計力学

◆

早川 尚男 著



サイエンス社

SGC ライブラリ- 54

非平衡統計力学

早川　尚男 著

サイエンス社

SGCライブラリ

(The Library for **S**enior & **G**raduate **C**ourses)

近年，特に大学理工系の大学院の充実はめざましいものがあります．しかしながら学部上級課程並びに大学院課程の学術的テキスト・参考書はきわめて少ないのが現状であります．本ライブラリはこれらの状況を踏まえ，広く研究者をも対象とし，**数理科学諸分野**および**諸分野の相互に関連する領域**から，現代的テーマやトピックスを順次とりあげ，時代の要請に応える魅力的なライブラリを構築してゆこうとするものです．

装丁の色調は，

数学・応用数理・統計系（黄緑），**物理学系**（黄色），**情報科学系**（桃色），
脳科学・生命科学系（橙色），**数理工学系**（紫），**経済学等社会科学系**（水色）

と大別し，漸次各分野の今日的主要テーマの網羅・集成をはかってまいります．

1 カオスと量子物理学
中村勝弘著　本体 1857 円

3 シュレーディンガー方程式
仲滋文著　本体 1790 円

5 有限体と符号理論
内田興二著　本体 1667 円

8 差分方程式講義
広田良吾著　本体 1857 円

9 生命をつくる
中野馨著　本体 1524 円

11 エコノミックゲームセオリー
船木由喜彦著　本体 1429 円

16 有限要素法による構造解析事例集
白鳥正樹・三好俊郎編著　本体 1429 円

18 独立成分分析
甘利俊一・村田昇共編著　本体 1667 円

21 数学の未解決問題
上野・高橋・中島共編　本体 1886 円

23 微分幾何講義
二木昭人著　本体 1857 円

24 脳の謎に挑む
茂木健一郎編著　本体 1829 円

26 脳型コンピュータの実現に向けて
甘利俊一編著　本体 1857 円

27 ガロア理論
中野伸著　本体 1790 円

28 量子可積分系入門
白石潤一著　本体 1876 円

29 伝えるための理工系英語
宮野健次郎著　本体 1429 円

31 分子コンピュータの現状と展望
萩谷昌己編著　本体 1524 円

32 量子情報理論入門
林正人著　本体 1886 円

33 工学のための非線形解析入門
藪野浩司著　本体 1857 円

34 経済における確率的モデルへの招待
青木正直著／青山・藤原 監訳　本体 1886 円

35 賭けの数理と金融工学
竹内啓著　本体 1429 円

36 応用のための確率論・確率過程
松本裕行著　本体 1876 円

37 情報理論の基礎
村田昇著　本体 1619 円

38 複素ニューラルネットワーク
廣瀬明著　本体 1695 円

39 マクスウェル方程式
北野正雄著　本体 1876 円

40 制御理論講義
木村英紀著　本体 1886 円

41 バイオインフォマティクスの基礎
冨田勝監修 斎藤輪太郎著　本体 1857 円

42 トポロジー入門
田中利史・村上斉共著　本体 1886 円

43 アルゴリズムと計算量
谷聖一著　本体 1857 円

44 ゲーム理論のフロンティア
池上高志・松田裕之 共編著　本体 1829 円

45 ゲージ場の量子論入門
近藤慶一著　本体 1886 円

46 現代物理のための解析力学
早田次郎著　本体 1857 円

47 現代物理数学への招待
鈴木淳史著　本体 1876 円

48 例題形式で学ぶ現代素粒子物理学
川村嘉春著　本体 1886 円

49 ソリトンと物理学
戸田盛和著　本体 1876 円

50 確率的情報処理と統計力学
田中和之編著　本体 1857 円

51 超対称性理論
太田信義・坂井典佑共著　本体 1819 円

52 理工系のためのトポロジー・圏論・微分幾何
谷村省吾著　本体 1886 円

53 ゲノム進化を考える
斎藤成也著　本体 1429 円

54 非平衡統計力学
早川尚男著　本体 1790 円

表紙デザイン：長谷部貴志

まえがき

歴史的に見て統計力学の目的は非平衡現象を記述することであった．非平衡現象そのものは多彩であるが，それだけに現象を記述する非平衡統計力学の一般論が完成しておらず，個別論に陥りやすい．また個別論として考えると応用の機会は広汎にあり，同時に多くの場合は長い込み入った計算が必要となり，教育的でない内容に傾きがちである．そのため非平衡統計力学は大学の正課講義で触れられる機会は少なくなっている．

2004年春から施行された京都大学理学部物理教室におけるカリキュラム改革の際に，非平衡統計力学の必要性が指摘され，大学院生が当然マスターしておくべき事柄を学ぶ機会がない現状を是正すべく学部及び大学院の共通講義として非平衡統計力学の講義を設置し，学生に確率論やボルツマン方程式等による初等輸送論，線形応答論等を学ぶ機会を与えることになった．本書は京都大学理学部の4回生及び京都大学大学院理学研究科の修士1年生用の合同講義「非平衡統計」（大学院講義名は非平衡統計学基礎論）の講義ノートに基づいている．また大阪大学や名古屋大学での大学院集中講義も参考になった．原則としてその場で計算すれば確認できる程度の計算しか含まれていないために難易度として学部生にはやや難しく，大学院生にはややくどいものとなっている．また取り上げた内容は，講義設立の際に要請された基本的なものの他に，ここ10年程で急速に発展したゆらぎの定理等の内容を自然な流れで含んでいる．その一方で人目を引くような多彩な非平衡現象の応用例はカットせざるを得なかった．

今年はボルツマン没後100年である．その年に，過去に名著があまたある中で改めて本書を出版する意義があるとすれば，半年の講義で過不足なくこなせる量で基本概念を押えつつ，新しい非平衡統計力学の息吹を感じられるところであると思う．実際にこの試みが成功しているか否かは読書の判断に委ねる他はない．

本書を書く機会を与えてくださり，辛抱強く本書の執筆を励ましてくださった宮下精二先生とサイエンス社「数理科学」編集部の平勢耕介氏に感謝する．また図の作成等で河原田篤君と西野貴博君に，また原稿を読んで有益なコメントを下さった大野克嗣氏，田崎晴明氏，渡辺宙志氏，御手洗菜美子氏と，計算や論旨のチェックをして下さった中島千博君，三森隆広君及び藤原大資君に感謝したい．

2006年9月

早川　尚男

目　次

第 1 章
歴史的概観

本章では 19 世紀にボルツマン (Boltzmann) によって非平衡統計力学が創始される前段階での歴史をまとめる．特に不可逆な発展を予言する熱力学と可逆な力学の間の一見した矛盾を紹介し，その研究目的を明らかにする*1)．

1.1　はじめに

平衡状態における統計力学と熱力学は既に完成した学問体系であり，その正しさは疑う余地のないものである．平衡熱力学で実現が予言される状態は系を孤立させて考えた際に最もランダムであるエントロピー最大の状態であるが，我々の生きている世界ではそこかしこに秩序があり，平衡統計力学や平衡熱力学と異なる何かによって世の中の動きが決まっているのではないかと思わせる．実際，シュレディンガー (Shrödinger) は彼の著書 “What is life?” の中で「生物は負のエントロピーを食べている」という記述をしている*2)．物理学の泰斗によるこのような発言は，生物学やそれを支配するであろう物理学の記述には平衡状態の熱力学とは別の論理である非平衡物理学が必要であることを示唆している．

非平衡統計力学の目的は，平衡から離れた現象に対して統計力学的手法を適用し，その一般的枠組を構成しようというものである．そもそも非平衡統計力学は 20 世紀初頭のギブス (Gibbs) による非平衡統計の完成より以前から研究されているように長い歴史を持つが，未だに完成に至っていない学問である．非平衡統計力学に関する良書は洋の東西を問わず多々あるが，何れも統一したスタイルがないことがこの学問の未熟さと多彩さを表しているのではなかろうか．

多くの学生によって，熱力学が非平衡統計によって基礎づけられる，と多くの場合誤解されている．実際のところ非平衡統計は熱力学第二法則のような安

---

*1)　本書の歴史的記述はほぼ文献 [1], [2] に依る．

*2)　E. Shrödinger, *What is life?* (Cambridge University Press, Cambridge, 1944).

定性や不可逆性に関して力学的な基礎づけをすることはできない．それは時間に依存した問題は非平衡統計力学によって扱われなければならないからである．当初の非平衡統計力学の目的は生物のような平衡から遠い状態にある非平衡現象の記述にあったのではなく，熱力学の基礎づけと不可逆性の起源に関する力学的な理解をすることであった．しかしながら未だに当初の問いかけに完全な解答を与えているとは言い難い．その現状を整理して，不可逆性や熱力学第二法則をどう理解するのかを示すのも本書の目的となっている．

平衡状態からわずかにずれた状態において外力に対する応答関数がどう決まるべきか，また熱伝導率や粘性率といった輸送係数がどのように決まるかという問いかけに対して半世紀前に完成した一般論である線形応答論は幅広く使われている．従って線形応答論は非平衡統計力学の中でも特に重要であり，学部の 4 年生や大学院生が学ぶべき基礎教養になっており，本書でも詳しく解説される．

線形応答論は一種の額縁であるので，実際に輸送現象を記述し，輸送係数を計算するためには問題に応じた詳細な計算が必要である．それらの多くは長く煩雑な計算が必要であり，非平衡統計力学が学部生向けの講義として成り立ちにくい一因ともなっていた．本書では稀薄気体の場合のみに計算の煩雑さの一端を垣間見るに留める．個別の問題に応じた詳細な計算はより程度の高い類書に譲ることにしたい．

非平衡統計力学の枠組自体に最近変化が見られるようになってきた．それは非平衡ゆらぎに関する一般論が最近急速に発展し，我々の理解が進んだことである．平衡ゆらぎに関してはアインシュタイン (Einstein) が一般論を展開し，またオンサーガー (Onsager) が相反定理という形でまとめあげたが，最近の発展はそういうゆらぎの一般論が平衡から遠く離れた状態にも適用できるように拡張されたことである．その典型例はゆらぎの定理と呼ばれるものであり，また Jarzynski 等式と呼ばれる恒等式である．特にゆらぎの定理は古典系の線形応答理論を含み，等温系では Jarzynski 等式を導くことができる枠組になっている．しかし，これらは何れも額縁に過ぎず，未だに物理現象に適用して有用な結果を得た訳ではないが，今後の発展が期待できる変化である．本書ではこのような最近の発展についても簡単に解説を試みている．

1.2 熱力学と不可逆性

熱力学は既習であるとするのでここではごく簡単に必要な言葉と概念をまとめておこう．特に時間の不可逆性と関連した熱力学第二法則が本書で重要な役割を果たすので読者は注意しておく必要がある．

まず通常，熱力学は基本法則として第ゼロ法則から第三法則まであるとされている．このうち第三法則はエントロピーのゼロ点を決めるための法則，すな

わちエントロピーが温度 $T=0$ でゼロになるという法則であり，一般の有限温度系ではそれほどの重要さは持たない．従って第ゼロ法則から第二法則のみを紹介する．

第ゼロ法則はあまりにも基本的なので，触れられていない熱力学の教科書も多い．その内容は

- 一つの孤立した系は，外部パラメータを一定に保って放置すると，やがて一様な状態に緩和する．従って系に対して熱力学的状態量を定義できる．
- その結果，経験的温度を導入でき，温度 T_1 と T_2 $(> T_1)$ の部分系を接触させたときに実現する平衡状態では $T_1 < T < T_2$ を充たす温度 T で特徴づけられる．

というものである．その成立は経験的には明らかである．

熱力学第一法則は熱と内部エネルギー，そして仕事の間の関係式である．ある操作の間の吸熱量 δQ と外部からされる仕事 δW，内部エネルギーの増加 ΔU の間には

$$\Delta U = \delta Q + \delta W \tag{1.1}$$

という関係式があるというのが第一法則である．言うまでもないが吸熱量 δQ は状態変化量ではないので，そのような非状態量の変化に δ 記号を用いている．δW は外部からされた仕事であり，気体において圧力 P の状態で系の体積が ΔV だけ膨張すると $\delta W = -P\Delta V$ となる．ここで $\delta Q, \delta W$ は一般に途中の操作経路に依存するが，内部エネルギーの変化 ΔU は経路の選択に依存しない状態量変化である．状態量か否かで変分記号も変更するのが慣例となっている．

内部エネルギーは熱力学で初めて導入された量であり，熱もエネルギー輸送の一形態であることはラムフォード (Ramford) の砲身の摩擦実験やジュール (Joule) の羽車の実験等を通して明らかになっていった．従って第一法則はエネルギー保存則の一種である．「一種」と断ったのは発熱によって失われたエネルギーは散逸してしまい再利用ができないためである．この点で熱力学第一法則は，ポテンシャルエネルギーをいくらでも運動エネルギーとして再利用ができる力学的エネルギーの保存則とは性質が異なる．この違いが可逆な力学と不可逆な熱力学の違いを際だたせている．

さて熱力学の第二法則に移ろう．第二法則はその不可逆性に関する法則である．通常熱力学第二法則は「自然に熱が低温環境から高温熱源に移ることはない」（クラウジウス (Clausius)），「等温サイクルが外部に行う仕事はゼロまたは負である」（ケルビン (Kelvin)），「第二種永久機関は存在しない」（オストヴァルド (Ostwald)）等と様々に表現される．要は高温熱源から熱を貰って低温環境に熱を捨てると同時に仕事をする機関しか存在しないということである．

この第二法則をもう少し定量的に表現するためにエントロピーを導入すると便利である．吸熱量は状態量でないことに触れたが，等温操作では準静的に系

の状態を変えることができる．そのときの吸熱量 ΔQ_{max} は最大値を取ることが知られているばかりか，温度との比は系の選択や操作の経路に依らない状態量であることが証明できる．従ってこの量を

$$\Delta S \equiv \frac{\Delta Q_{max}}{T} \tag{1.2}$$

として操作の間のエントロピー変化として定義する．今，エントロピー変化しか決めていないが，その基準点の曖昧さをなくしたのが熱力学第三法則といえる．実は (1.2) 式の右辺の普遍性を指摘したのはカルノー (Carnot) であり，生前はその研究は殆ど注目されることはなかった．カルノーの死後 10 年程してカルノーの仕事を発掘し，整理したのがクラペイロン (Clapeyron) であり，更に整理してエントロピーを導入したのはクラウジウスである．

また (1.2) 式により，一般の吸熱過程 δQ に関して $\Delta S \geq \delta Q/T$ が成立する．従って，断熱系あるいはその特殊な場合である孤立系では外部との熱のやりとりがなく

$$\Delta S \geq 0 \tag{1.3}$$

となる．このように断熱系においてエントロピーは常に増加するか一定になる．ただし等号は準静的に断熱操作を行ったときに成立する．従って熱力学では系の状態変化に伴ってエントロピーが増加するということが保証されており，そのことで時間の進む向きを規定している．

熱力学第二法則には別の表現がある．以下でその表現を導いてみよう．今，系＋熱浴（環境）を「孤立系」と見做し，熱は外部に逃げないとしよう．熱浴はその名の通り操作の間に温度 T を変えることがないとする．断熱系である全系のエネルギー変化は系に加えた仕事に等しく $\Delta E^{tot} = W$ である．一方，エントロピーは全系のヘルムホルツの自由エネルギー F^{tot} を用いて

$$S^{tot} = \frac{E^{tot} - F^{tot}}{T} \tag{1.4}$$

と表現される．従って

$$T\Delta S^{tot} = W - \Delta F^{tot} \geq 0 \tag{1.5}$$

となる．ただし (1.3) 式を用いた．ここで熱浴中では温度変化もなく，体積等の示量変数の変化もないのでヘルムホルツの自由エネルギーの変化は系の自由エネルギー変化 ($\Delta F^{tot} = \Delta F$) に他ならない．従って

$$W \geq \Delta F \tag{1.6}$$

が一般に成り立つ[*3)]．もちろん，(1.6) 式で等式が成立するのは準静的な場合であり，エントロピーの増加はない．(1.6) 式は熱力学第二法則の一表現であり，

*3)　熱浴が小さくて温度が変化し得る場合は，以下のように考える．初期温度を T，初期エネルギー E_0，示量変数を X として，エネルギーとヘルムホルツの自由エネルギーの差を温度で割ったものが最小になる量 $S^{tot} = \min_{\tilde{T}}(E_0 - F^{tot})/\tilde{T}$ によってエントロピーを導入する．ただし $\min_T f(T)$ は任意の T の関数 $f(T)$ に対して，変数 T を動かして $f(T)$

ここではエントロピー最大の原理と熱力学ポテンシャルの関係式から導いてみたが，系がされる最小仕事によってヘルムホルツの自由エネルギー差を定義する流儀に従えば (1.6) 式は定義式そのものである．

熱力学はこのように状態変化の向きがあり，そのことで時間に向きを決めることができる．一方で力学的エネルギー保存則が成立する力学系では時間反転対称である．そうした保存力学系では運動方程式は時間 t を $-t$ に変換する時間反転操作に対して不変となっている．従って力学では時間は単なるパラメータであり，時間経過に伴う不可逆変化を論じるのに適していない．このように力学系と熱力学系ではエネルギーの持つ意味が異なり，更に時間に対する考え方も大きく異なる．

1.3 非平衡物理前史

熱力学はマクロな系に対する論理的枠組であり，分子が存在するか否かに拘わらず成立している．おそらく 18 世紀までのニュートン力学に支配された自然観と一線を画するものとして新鮮に映ったものと思われる．一方で熱力学が成立した 19 世紀半ばは，化学の世界で分子モデルが受容されつつある時期であった．そこで力学的自然観と熱力学的自然観を合体させ，分子の力学法則から熱力学を理解しようという考えは自然に生じたと考えられる．

さて分子の実在性をめぐる論争の歴史をおさらいしてみよう．原子論は古代ギリシアでも論じられたが，形而上学的な仮説に過ぎず実態を伴ったものではなかった．そのために古典社会の崩壊と共に原子論は衰退し，やがて忘れられていった．近代に至って 1808 年にドルトン (Dalton) が素朴な原子論を復活させた．この原子論をもって近代化学が誕生したともいえる．もっともドルトンの言う原子は現在の分子にあたるため，実験事実との矛盾が生じた．ドルトン自身が分子と原子を誤認していたために，1809 年のゲイ＝リュサック (Gay=Lusac) による倍数比例の法則,「気体分子同士の結合ではその体積は簡単な整数比をなす」，1811 年のアボガドロ (Avogadoro) による「一定温度と圧力の下で同体積の気体は同じ数の分子を含む」という仮説等，今日では原子論の証拠として紹介される諸々の仕事をドルトンは受け入れなかった．分子と原子の混乱やモデルとしての有効性を疑う議論は 19 世紀半ば過ぎまで盛んにされたが，1860 年のカールスルーエの会議を境にしてアボガドロの仮説の正当性が認識され，急速に普及していった（ちなみにメンデレーエフ (Mendeleev) による周期律表の発表は 1869 年である）．

の最小値を選ぶことを意味する．今，終状態の全系のエネルギー E_f に対して成り立つ $\Delta E^{tot} = E_f - E_0 = W$ と (1.3) 式より，$(E_0 - F_0)/T \leq \min_{\tilde{T}}(E_0 + W - F_f)/\tilde{T}$ が成り立つ．ただし F_0, F_f はそれぞれ全系のヘルムホルツの自由エネルギーの初期値と終状態での値である．右辺を最小にするのが $\tilde{T}$ なので温度を T に選んだ場合は甘い評価になり，(1.5) 式すなわち $\Delta F^{tot} \leq W$ が成り立つ．この証明は田崎晴明氏による．

初期の非平衡統計力学の中で主要な役割を果たしたのは気体論であった．現代でも非平衡統計力学の中で気体論は重要な位置を占めている．気体がばらばらの粒子から成り立っているという気体分子運動論の萌芽は 18 世紀に遡ることができる．おそらくは 1738 年にベルヌーイ (Daniel Bernoulli) が気体の圧力は粒子が壁に衝突することで生じるとした著書がその先駆けとなったのであろう．その後，気体論の考え方は忘れられたが 1821 年になって J. Herapath が再導入をし，気体の圧力の成因，断熱変化における温度変化等の説明に成功した．この研究も全く注目されなかったが 1851 年におけるジュール (J. P. Joule) の論文を経て，1856 年に Krönig が壁との衝突による圧力を計算し，それがいわゆるボイル・シャルル (Bolye-Charles) 則*4) を再現したので気体論が注目されるようになった．

これらの研究を受けて熱力学の建設に携わった一人であるクラウジウス (Clausius) は固体，液体，気体の区別は分子運動の形態の違いという正しい洞察を示し，更に気体において平均自由行程の概念を導入している (1857)．また電磁気学の定式化に成功し，19 世紀最大の物理学者の一人と目されているマクスウェル (James Clerk Maxwell) は 1860 年に現代にも通用する形で気体分子運動論を提出した．彼は分子を完全弾性球と見なして，平衡状態で実現する速度分布がいわゆるマクスウェル分布に従うことを導いた．この論文は物理学に初めて積極的に確率分布を持ち込んだものであり，統計力学の始まりと見做すことが可能である．またマクスウェルは気体の粘性係数を計算し，それが密度によらないことや温度とともに増加することを予言した．この結果は常識に反するように思われたが，O. E. Meyer の 1861 年の実験やマクスウェルの 1866 年に行った自らの実験によってその正当性が支持された．同じ頃に気体分子運動論の確立に大きく寄与した人物としてロシュミット (J. Loschmidt) が挙げられる．彼は分子の大きさを推定したばかりでなく，アボガドロ数の推定にも成功している (1866)．

1.3.1 マクスウェルの統計的手法

既に触れた通り，マクスウェルの統計力学への貢献は統計的な考え方を分子集団の運動の記述に用いたことである．マクスウェルの論文はアボガドロの仮説が承認された時代背景を受けて書かれている．従って彼は 10^{23} 個にも及ぶ膨大な数の分子に対して，全ての運動方程式を解きつつ，時間発展を追いかけるというのは現実的ではない，ということも認識していた．

既に 19 世紀初頭に大数学者のガウス (Gauss) が中心極限定理を提出し，相関のないランダムなデータを集めるとデータ数が多くなるにつれて正規分布（ガウス分布）に漸近することを示していた．マクスウェルはその考え方を知って

*4) シャルルは論文を発表しておらず，ゲイ＝リュサックがより包括的に研究し，論文を発表したのでボイル・シャルル・ゲイ＝リュサック則と呼ぶ方が適切かもしれない．

か知らずか，ガウスのほぼ半世紀後に，正規分布が物理現象でも特別重要な役割を担うことを特に気体分子の場合に見出した．そのため物理の分野では正規分布をマクスウェル分布あるいはマクスウェル・ボルツマン分布と呼ぶ．

ここでマクスウェルの平衡分布の導出法を復習してみよう．ちょっとくどいのでよく知っている読者はこの部分は読み飛ばすことをお勧めする．マクスウェルは気体分子の速度ベクトルを $\boldsymbol{c} = (u, v, w)$ として，気体分子が速度 u と $u + du$, v と $v + dv$, w と $w + dw$ にある確率を $f(u, v, w)dudvdw$ として分布関数 f が平衡状態で

$$f(u, v, w) = n\frac{m^{3/2}}{(2\pi kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m(u^2 + v^2 + w^2)}{2kT}\right) \tag{1.7}$$

となることを以下のように示した．ただし k はボルツマン定数，n は分子数密度である．

彼は次のもっともな二つの仮定を置いた．

1. 分布関数は u, v, w に独立に依存*5)．
2. 分布関数は特別の方向によらない．

2 番目の仮定から分布関数は $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$ のみの関数であることになる．双方の仮定を式で書けば

$$f(u, v, w) = \varphi(u^2)\varphi(v^2)\varphi(w^2) = F(c^2) \tag{1.8}$$

ということになる*6)．ここで φ, F はこれから決める未知関数である．ここで (1.8) 式で $v = w = 0$ とおいてみよう．すると

$$F(u^2) = a^2\varphi(u^2) \tag{1.9}$$

となる．ただし $a = \varphi(0)$ とする．(1.9) 式を (1.8) 式に戻してみると

$$\varphi(u^2)\varphi(v^2)\varphi(w^2) = a^2\varphi(u^2 + v^2 + w^2) \tag{1.10}$$

という関数方程式を得る．ここで v, w を固定して u^2 を変数として微分をしてみよう．そうすると

$$\varphi(v^2)\varphi(w^2)\frac{d}{du^2}\varphi(u^2) = a^2\frac{d}{dv^2}\varphi(c^2) \tag{1.11}$$

となる．ただし右辺では u, v, w の交換について対称なので u^2 についての微分を v^2 についての微分に置き換えた．(1.11) 式で $u^2 = w^2 = 0$ と置いてみると

$$\frac{d\varphi(v^2)}{dv^2} = -A\varphi(v^2) \tag{1.12}$$

となることが分かる．ただしここで $A = -\frac{d\varphi(u^2)}{du^2}|_{u^2=0}\Big/a$ である．この微分方程式を解くことで $\varphi(v^2)$ は

*5) この仮定は相対論的には正しくない．マクスウェルはこの仮定を外した導出を後に行っている．J. C. Maxwell, Phil. Trans. Roy. Soc., **157**, 49 (1867).

*6) 以下の導出では関数の可微分性を用いたが，それは不要である．この関数方程式によって直接ガウス分布を導出できる．

$$\varphi(v^2) = C_\varphi \exp(-Av^2) \tag{1.13}$$

となる．ここで C_φ は規格化定数である．更に (1.8) 式から

$$F(c^2) = C_\varphi^3 \exp[-A(u^2 + v^2 + w^2)] \tag{1.14}$$

と書ける．ここでガウス積分の公式と等分配則 $\frac{1}{2}m\langle u^2\rangle = \frac{1}{2}kT$ を使うことで (1.7) 式を得る*7)．

以上の簡単な導出から分かったことは，もっともな二つの仮定からマクスウェル分布が導かれることである．しかし，ここでの議論では時間発展については何も論じられていない．

1.3.2 ボルツマンの登場と科学史論争

マクスウェルの導入した統計力学的手法を踏まえて 1872 年にボルツマン (Boltzmann) はボルツマン方程式 (2～4 章で解説) を導入し，平衡分布の安定性を示したばかりでなく，平衡に漸近する「(統計) 力学的」エントロピーを導入した．本書で扱う非平衡統計力学はそのボルツマンの研究によって始まったものである．しかし本書で詳しく解説する通り，ボルツマンによって熱力学第二法則の分子論に基づく力学的基礎づけが完成したのではなく，それは逆に力学の持つ可逆性と熱力学の持つ不可逆性の間の深刻な乖離を浮かび上がらせ，長い論争と研究の開始をもたらした．

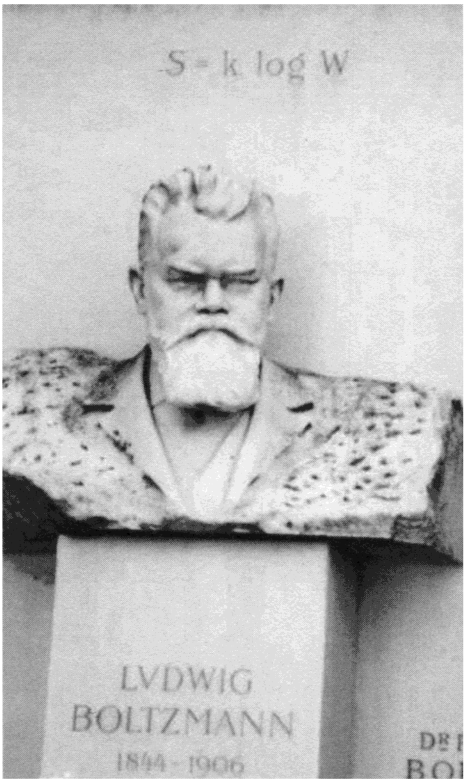


図 1.1 ボルツマンの墓（撮影：早川尚男）．

科学史の一コマとして原子，分子の実在を否定するエネルギティーケと呼ばれる一群の人達の存在を忘れてはいけない．彼らはボルツマンの論敵として分子の実在及び熱力学と力学の乖離に関する激しい論争を行った．そもそも 20 世紀に入っても原子・分子の実在をめぐる論争があったことは驚くべきことである．一応の決着がついたのを 1909 年のペラン (Perrin) の論文と

*7) $\langle u^2\rangle$ は平衡分布関数を用いた統計平均．

するならば，それはラザフォード (Rutherford) が α 線を用いた散乱実験で原子核の存在を明らかにしたわずか 2 年前のことであった．既に化学の分野では周期律表が広く使われ，一部の放射性元素と安定に自然界に存在する殆どの原子が発見されていた状況で，この論争が起こっている．このように錯綜した歴史的な事実を理解するのは容易ではないが，ポイントとしては (i) 19 世紀半ば以降の熱力学の発展と成功，(ii) 熱力学における力学の可逆性の矛盾，(iii) 古典原子論の限界，(iv) 目に見えぬ原子というものに対する懐疑主義等が背後にあったということができるであろう．このうち (i) 及び (ii) に関する議論は本書で非平衡統計力学を学ぶ若い諸君にも共有できるものであり，同じ問題意識を持って本書を読んで頂きたい*8)．またこのような混乱を収拾したアインシュタインとペランによるブラウン運動の理論的，実験的研究は科学史のみならず，後ほど 6 章で詳しく紹介するように本書の中でも重要な役割を果たす．

このように分子の実在が確かになると非平衡統計力学で当初から問題となった力学と熱力学の乖離は避けては通れない問題であることが改めて明らかになった．その解決に向けてどのように不可逆性を考え，非平衡問題を考えていくかを紹介したのが本書を著した大きな目的の一つである．

1.4 本書の構成

ここで非平衡統計力学の前史は終わりである．2 章から本論に入っていく．2 章では非平衡統計力学で重要な役割を果たしてきた気体分子運動論の考え方に慣れるために平均自由行程の考え方を導入し，大雑把な輸送係数の見積りを経て，稀薄気体に対するボルツマン方程式を導入する．

3 章ではボルツマン方程式を用いてエントロピーが増加することに相当する H 定理を紹介し，その考え方が実は単純な統計力学と力学のみを用いた考え方とは整合しないことを示す．また相対エントロピーに対して成立する不等号についても紹介する．

4 章ではボルツマン方程式の性質をやや詳しく説明する．ボルツマン方程式のモーメントによって流体方程式を導き，粘性率や熱伝導率といった輸送係数を如何に決定するのかを説明する．本章は本書の中でやや独立した内容であり，また輸送係数の具体的な計算は過度に煩雑であるので読み飛ばすことは可能となっている．しかしボルツマン方程式と線形応答理論の関係に関する説明は読んでおくと，9 章で説明する線形応答理論の理解に繋がるであろう．

5 章では不可逆性をもたらすものというタイトルで簡単にエルゴード性と混合性について紹介し，混合性のないモデルでも不可逆性が生じ得るかについて説明する．また 1997 年に証明されて話題になっている Jarzynski 等式を詳細

*8) ちなみに (iii) は言うまでもなく量子論の発展によって解消されていった疑問点であった．

に紹介する．

6 章ではアインシュタインの導入したゆらぎの理論とその非平衡現象への適用を紹介し，輸送係数の間に成り立つ相反定理を紹介する．

7 章ではランダムウォークの理論を紹介し，ウィーナー・ヒンチン (Wiener-Khinchin) の定理を証明した後，ランジュバン (Langevin) 方程式とフォッカー・プランク (Fokker-Planck) 方程式の関係について紹介する．またその後でランジュバン系に対する揺動散逸関係式を紹介する．

8 章ではゆらぎの定理を論じる．そのためにまず熱浴モデルの数学的取り扱いを行い，ゆらぎの定理の証明を行い，線形応答理論をゆらぎの定理の枠内で証明する．また Jarzynski 等式との関係についても紹介する．

9 章では線形応答理論について詳細に紹介する．まず線形応答理論の歴史を簡単に復習してから量子系での線形応答理論とグリーン・久保 (Green-Kubo) 公式の導出を行う．次に線形応答理論による揺動散逸関係式の証明と KMS 条件について紹介する．

10 章ではランジュバン方程式をどのように力学から導くかについて簡単に紹介する．そこでは解けるモデルと射影演算子法による手法を用いる．更に非平衡系の特徴であるロングタイムテールについて補足説明を行う．

11 章では，非平衡物理の応用の例として具体的な輸送現象を取り上げる．特に有限領域の気体の熱伝導と低温での電気伝導の問題を取り上げて，両者の間の類似性と相違点をまとめる．更に熱伝導と電気伝導は独立ではないことを指摘して，熱伝導率と電気伝導率の間の関係式を紹介する．この章の内容は通常の講義では触れないために他の章に比べるとややまとまりがないと思われる．従って最初に読む際には読み飛ばしていいであろう．

第 2 章
初等気体論とボルツマン方程式

本章では非平衡物理の中で歴史的に重要な役割を果たした初等気体論の考え方とボルツマン方程式の導入を試みる*1).

2.1 平均自由行程

前章ではマクスウェルの統計力学の初等的導入の段階で終わった．いよいよボルツマンが登場する訳であるが，一足飛びに彼の業績を紹介する訳にはいかない．ボルツマンの業績を紹介するためにはボルツマン方程式の説明が必要であるし，そのためには気体論の初等的な考え方に慣れておく必要がある．

前章で述べた通り，クラウジウスは衝突間に粒子が進む平均的距離として平均自由行程を導入した．その考え方を説明するために粒子直径まで相互作用がなく，粒子は無限に硬いというハードコア系を例に取って説明する．ハードコア系の気体では，粒子は自由空間中を他の粒子の影響を受けずに速度 $\boldsymbol{v}$ で動き，他の粒子と接触した瞬間に撃力を受ける．粒子直径は全て d とした気体系で A 粒子に着目すると，A 粒子中心から半径 d の球内に B 粒子の中心が入ると衝突することになる．

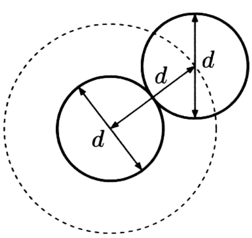


図 2.1　ハードコア粒子の接触.

*1)　本章の記述はどの本にも書いてあるが，他の本を読むならば文献[4], [5], [8]~[12] あたりが参考になるだろう.

稀薄気体中での二体衝突は個々の粒子の存在確率に比例し，単位時間あたりに相対的に動く距離と衝突断面積に比例する．ここで速度 $\boldsymbol{v}$ の粒子の存在確率は空間的に一様であり，粒子の平衡速度分布関数によって決まるとしよう．ここで書いたことを数式に置き換えるため，$\langle v\rangle \equiv \sqrt{\langle \boldsymbol{v}^2\rangle}$ を粒子の平均速さ，$\boldsymbol{v}_r$ を相対速度，v_r を相対速度の大きさ，n を粒子数密度，l を平均自由行程．Ω_A を A 粒子の平均衝突頻度とする．このとき平均自由行程は

$$l = \frac{\langle v\rangle}{\Omega_A} \tag{2.1}$$

で与えられる．また稀薄気体における相対速度は

$$\begin{aligned} n^2\langle v_r\rangle &= \int d\boldsymbol{v}_A \int d\boldsymbol{v}_B f(\boldsymbol{v}_A) f(\boldsymbol{v}_B)|\boldsymbol{v}_A - \boldsymbol{v}_B| \\ &\simeq \int d\boldsymbol{v}_A \int d\boldsymbol{v}_B f_{MB}(\boldsymbol{v}_A) f_{MB}(\boldsymbol{v}_B)|\boldsymbol{v}_A - \boldsymbol{v}_B| \end{aligned} \tag{2.2}$$

となる．ただし，$f(\boldsymbol{v})$, $f_{MB}(\boldsymbol{v})$ はそれぞれ一般の速度分布及び，その近似としてのマクスウェル分布である．ここで一般に分布関数の積分が数密度に一致するように，すなわち $n = \displaystyle\int d\boldsymbol{v} f(\boldsymbol{v})$ を充たすように分布関数を導入している．この右辺を具体的に書き下すと

$$\begin{aligned} &f_{MB}(\boldsymbol{v}_A) f_{MB}(\boldsymbol{v}_B) \\ &= n^2 \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{1}{2kT}(M{\boldsymbol{V}_G}^2 + \mu{\boldsymbol{v}_r}^2)\right] \end{aligned} \tag{2.3}$$

となる．ここで m を一分子の質量とすると，換算質量 μ は衝突する 2 粒子の質量が等しいと $\mu = m/2$ となる．また $M = 2m$ は二体系の全質量であり，$\boldsymbol{V}_G = (\boldsymbol{v}_A + \boldsymbol{v}_B)/2$ は重心の速度である．$d\boldsymbol{v}_A d\boldsymbol{v}_B = d\boldsymbol{V}_G d\boldsymbol{v}_r$ に注意して計算すると，相対速度の大きさは

$$\begin{aligned} \langle v_r\rangle &= \frac{1}{n^2}\int d\boldsymbol{V}_G f_{MB}(\boldsymbol{V}_G) \int d\boldsymbol{v}_r v_r f_{MB}(\boldsymbol{v}_r) \\ &= 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty dv_r {v_r}^3 \exp\left(-\frac{\mu {v_r}^2}{2kT}\right) \\ &= \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = 4\left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2} \end{aligned} \tag{2.4}$$

となる．ここで積分の評価はガンマ関数 $\Gamma(x) \equiv \displaystyle\int_0^\infty dt t^{x-1} e^{-t}$ と，その性質 $\Gamma(2) = 1$ を使うと便利である．

ハードコア系では図 2.1 の点線内に入った球は互いに衝突することになる．点線は半径 d の球を表しているので，衝突断面積は πd^2 である．粒子のダブルカウントを考慮すると衝突頻度 ν は

$$\nu = \frac{1}{2}\pi d^2 n^2 \langle v_r\rangle = 2d^2 n^2 \left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2} \tag{2.5}$$

となる．一つの粒子に着目すると衝突頻度は $\Omega_A = \pi d^2 n \langle v_r\rangle$ である．粒子の平均速さは

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{1}{n}\int d\boldsymbol{v} v^2 f_{MB}} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \frac{\langle v_r\rangle}{\sqrt{2}} \tag{2.6}$$

なので，平均自由行程は

$$l = \frac{\langle v\rangle}{\Omega_A} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \tag{2.7}$$

となる．

平均自由行程が密度と粒径の自乗に反比例することは，次元解析的に当然の結果である．非ハードコア系では πd^2 をそのモデルでの衝突断面積に置き換えれば近似的な平均自由行程になる．

2.2 粘性率の大雑把な見積り

輸送係数をミクロなモデルに基づき正確に計算することはかなり面倒である．4 章でその詳細を紹介するが，計算の繁雑さに紛れて本質を見失うおそれがあるので，ここではマクスウェルの用いた簡略化した計算を行い大体の感覚を掴んでみよう[*2)]．

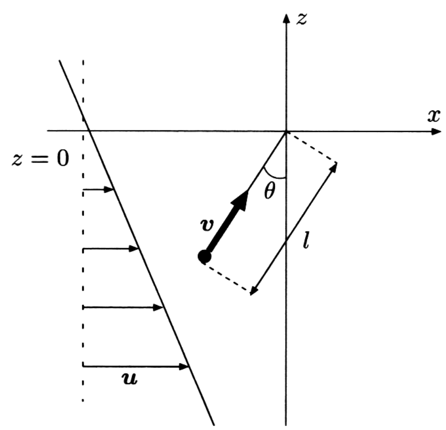


図 2.2　ずり流の中の粒子の運動．

図 2.2 のようにマクロな流速場 $\boldsymbol{u} = u(z)\hat{x}$ が x 軸に平行に存在したとする．ただし $\hat{x}$ は x 軸方向の単位ベクトルである．ここで $z = 0$ の面を通過する分子を考えてみる．この分子は平均自由行程 l の距離を衝突せずに進むものとしよう．流速場は $z = 0$ の周りで展開できるとして

$$u(-l\cos\theta) \cong u(0) - l\cos\theta\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{z=0} \tag{2.8}$$

で与えられる．$z = 0$ の単位面積を単位時間あたりに通過し，角度が $(\theta, \theta + d\theta)$

*2)　理論指向が強く，きっちりした計算の好きな学生は読み飛ばして結構である．

の間にある分子数は，

$$n\langle v\rangle \cos\theta \frac{2\pi \sin\theta}{4\pi} d\theta \tag{2.9}$$

である．ここで $\langle v\rangle$ は $z=0$ での分子の平均速さ，$\langle v\rangle \cos\theta$ は分子が単位時間に z 軸方向に進む距離，2π は z 軸の周りの対称性，4π は全立体角に由来する．従って $z=0$ の単位面を通して，$z<0$ から $z>0$ に通過する単位時間あたりの運動量，すなわちストレステンソルの zx 成分は

$$\begin{aligned} P_{zx} &= -\frac{1}{2} mn\langle v\rangle l \frac{\partial u}{\partial z} \int_0^{\pi} d\theta \cos^2\theta \sin\theta \\ &= -\frac{1}{3} mn\langle v\rangle l \frac{\partial u}{\partial z} \\ &= -\eta \frac{\partial u}{\partial z} \end{aligned} \tag{2.10}$$

と書ける．ただし η が粘性率である．このことから粘性率は

$$\eta = \frac{1}{3} nm\langle v\rangle l \sim \frac{1}{d^2}\sqrt{mkT} \tag{2.11}$$

となり粘性率は密度に依存しないという結果を導く．ただし $\langle v\rangle$ には (2.6) を用いた．もちろんこの結果は大雑把な見積り以上でも以下でもない．ボルツマン方程式に則った系統的な導出法は 4 章で説明する通り，かなり込み入ったものである．

2.3 ボルツマン方程式の導入

ボルツマンの目的は熱力学第二法則を力学的に証明することであった．そのために 1872 年に彼はボルツマン方程式を導入し，H 関数が時間の関数として非増加であることを示した（H 定理）．H 関数が一体エントロピー S とボルツマン定数 k を仲立ちにして $H=-kS$ と表されることと，H 関数が時間変化をしないのは速度分布関数がマクスウェル分布のときのみであることを考えると，H 定理は断熱系での非平衡状態は平衡状態へ緩和するという熱力学の第二法則の確率論的表現に対応している．またボルツマン方程式は古典気体系のみならず，電子ガス系やプラズマ系等を含む広い非平衡輸送現象に使われる汎用性の高い方程式となっており，分野を越えて有用性のある道具になっている．H 定理については次章，流体方程式の導出等については 4 章で紹介する．本章では簡単にボルツマン方程式の導入のみを紹介する．

話を簡単にするために図 2.3 のような剛体球の 2 体散乱を考える．そのとき速度 $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_1$ の剛体球分子は散乱によって $\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}_1'$ に変わるとする．図 2.3 から明らかに

$$\begin{aligned} \boldsymbol{v}' &= \boldsymbol{v} + (\boldsymbol{v}_r \cdot \boldsymbol{k})\boldsymbol{k}, \\ \boldsymbol{v}_1' &= \boldsymbol{v}_1 - (\boldsymbol{v}_r \cdot \boldsymbol{k})\boldsymbol{k} \end{aligned} \tag{2.12}$$

が成り立つ．ただし $\boldsymbol{v}_r = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{v}_1$ は相対速度ベクトル，$\boldsymbol{k}$ は共通法線ベクトルである．

ボルツマンは稀薄気体の分子衝突は 2 体衝突が無相関かつ独立に生じると仮定した．単位時間あたりに速度が $(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_1 + d\boldsymbol{v}_1)$ の間にある分子と $(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v})$ の間にある分子との衝突で $(\theta, \theta + d\theta)$ に散乱される確率は

$$f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}f(\boldsymbol{v}_1)d\boldsymbol{v}_1 v_r I(v_r,\theta)2\pi\sin\theta d\theta \tag{2.13}$$

で与えられる．ここで $I(v_r,\theta)$ は衝突パラメータ b（図 2.3 参照）と

$$2\pi b db = -I(v_r,\theta)2\pi\sin\theta d\theta \tag{2.14}$$

という関係にあり，ハードコア分子のとき

$$I(v_r,\theta) = \frac{d^2}{4}, \qquad 2\pi\int_0^\pi d\theta\sin\theta I(v_r,\theta) = \pi d^2 \tag{2.15}$$

と計算される．(2.15) 式から分かるように $I(v_r,\theta)$ は散乱微分断面積に他ならない．

ちょっとくどいが (2.15) 式の導出を与えておこう．図 2.3 から

$$b = d\sin\phi = d\sin\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}\right) = d\cos\frac{\theta}{2} \tag{2.16}$$

という関係がある．従って $bdb = -(d^2/4)\sin\theta d\theta$ であり，(2.14) 式から $I(v_r,\theta) = d^2/4$ すなわち (2.15) の第 1 式を得る．それを積分すれば直ちに第 2 式を得る．

稀薄気体の 2 体衝突では，エネルギー保存則から相対速さは衝突前後で変化せず

$$v_r' = v_r \tag{2.17}$$

が成立する．一方，位相体積の保存を考慮すると

$$f'd\boldsymbol{v}'f_1'd\boldsymbol{v}_1'v_r'I(v_r,\theta)2\pi\sin\theta d\theta = f'f_1'd\boldsymbol{v}d\boldsymbol{v}_1 v_r I(v_r,\theta)2\pi\sin\theta d\theta \tag{2.18}$$

が成立する．ただし，$f' = f(\boldsymbol{v}')$ $f = f(\boldsymbol{v})$ $f_1' = f(\boldsymbol{v}_1')$ $f_1 = f(\boldsymbol{v}_1)$ という簡略化した表記を用いた．

従って衝突による分布関数の変化率を $[\partial f/\partial t]_c$ と表すと

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_c = 2\pi\int d\boldsymbol{v}_1\int_0^\pi d\theta I(v_r,\theta)\sin\theta v_r(f'f_1' - ff_1) \tag{2.19}$$

となる．一方，分布関数の時間変化は一般に

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}f(\boldsymbol{r}(t),\boldsymbol{v}(t),t) &= \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\boldsymbol{r}}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \dot{\boldsymbol{v}}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla f + \frac{\boldsymbol{F}_{ex}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}\end{aligned} \tag{2.20}$$

と書ける．ここで $\boldsymbol{F}_{ex}$ は外力である．結局，分布関数の時間発展は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla f + \frac{\boldsymbol{F}_{ex}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = \int d\boldsymbol{v}_1\int d\sigma v_r(f'f_1' - ff_1) \tag{2.21}$$

で表現できる．ただし $\int d\sigma = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta I(v_r, \theta)$ である．これがボルツマン方程式に他ならない．ここで微分散乱断面積を用いた表式 (2.21) 式はハードコア分子以外でも成り立つ．

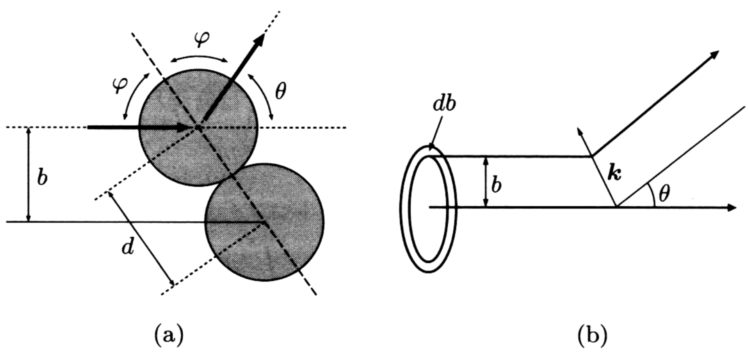


図 2.3 散乱の模式図．(a) は接触したときの図，(b) は散乱経路を表す．b は衝突パラメータ，db は衝突パラメータの増分，θ は散乱角．また (b) の $\boldsymbol{k}$ は (a) でで接触した際に球中心を結ぶ方向平行な共通法線ベクトルである．

演習問題

2.1 粘性率と同様の議論から熱伝導率が $\kappa = \frac{1}{3}C\langle v \rangle l$ と書けることを示せ．ただし C は（等積）比熱である．

第 3 章

H定理とエントロピー

本章では 2 章で導入したボルツマン方程式を用いて熱力学第二法則に対応した H 定理を説明する．その上でボルツマン方程式を離れて純粋状態の力学的発展ではエントロピーが増加しないことに触れる．また不等号の成り立つ相対エントロピーを導入して考察を加える．

3.1 H 定理

外力のない系のボルツマン方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla f = \iint d\boldsymbol{v}_1 d\sigma v_r (f' f_1' - f f_1) \tag{3.1}$$

である．また前章と同様に (3.1) 式では

$$f_1 = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_1, t), \quad f_1' = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_1', t) \tag{3.2}$$

という簡略化した表現を用いた．ただし分布関数が粒子の配置変数 $\boldsymbol{q}$ に依存せず，空間に固定された位置変数 $\boldsymbol{r}$ に依存している点には注意すべきである．

ボルツマン方程式において熱力学第二法則に対応して成り立つのが H 定理である．その定理を示したボルツマン自身は H 定理はエントロピー増大則を「力学的」に示したものと考えた．しかし，確率分布関数 f を導入している時点でボルツマン方程式は純粋な力学的方程式とは言えず，そのため様々な議論を誘発してしまった．

ここで断熱系における H 定理を証明しておこう．H 関数は*1)

$$H \equiv \iint d\boldsymbol{v} d\boldsymbol{r} f \ln f \tag{3.3}$$

*1) Keith J. Laidler, “Energy and the Unexpected” (Oxford Univ. Press, 2002) に依ると，ボルツマンはエントロピーの E を花文字で書いたものとして “H 関数” を導入したが，それが H と誤読されて現在に至っているとのことである．

で定義される．H 関数は，その形から明らかにギブスのエントロピー*2)あるいは情報論で用いられるシャノンエントロピー $s=-k\sum_i P_i \ln P_i$ と対応している*3)．ただし i は状態を表すインデックスであり，P_i は状態 i が実現する確率である．しかし対応関係はあくまで対応関係である．というのはシャノンエントロピーで用いた P_i は 1 体分布関数 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)$ に限定されないからである．統計力学的な問題に限定した場合には i は古典的な位相空間を離散化した状態とスピン等の内部変数を表す．

H 関数は古典系の連続分布に対する積分で定義されているので量子系の場合には変更が必要である．例えばフェルミオンに対してここで導入したものと同じレベルの現象論としてボルツマン方程式を用い，H 関数を導入するのであれば

$$H_f = \int d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v}[f\ln f + (1-f)\ln(1-f)] \tag{3.4}$$

とすべきである．

H 定理は以下のようにまとめられる．

> **定理 1（H 定理）** (3.3) 式あるいは (3.4) 式で定義される H 関数は断熱系でのボルツマン方程式 (3.1) 式あるいは (3.39) 式において単調非増加関数であり，$H=-kS$ という関係でエントロピー S と結びつく．また $dH/dt=0$ となるのは平衡分布すなわちマクスウェル分布のときのみである．

（証明）ボルツマン方程式 (3.1) を用いて H 関数の単調性を示そう*4)．dH/dt は

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= \iint d\boldsymbol{v} d\boldsymbol{r}\frac{\partial}{\partial t}(f\ln f)\\ &= \iint d\boldsymbol{v} d\boldsymbol{r}(\ln f+1)\frac{\partial f}{\partial t}\\ &= \iint d\boldsymbol{v} d\boldsymbol{r}(\ln f+1)\\ &\quad \left\{\int d\sigma \int d\boldsymbol{v}_1 v_r(f'f_1'-ff_1) - \boldsymbol{v}\cdot\nabla f\right\}\end{aligned} \tag{3.5}$$

*2) ギブスはその著書，J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (Yale University Press, 1902) の Chapter XI でオリジナルアンサンブルを分割した際にシャノン型のエントロピーが分割系では増えるという式を導いている．しかし本中ではエントロピーとは明記しておらず，後年シャノンを中心として情報エントロピー理論の発達によって情報エントロピーあるいはシャノンエントロピーとしてその物理的意味も注目されるようになってきた．本書ではギブスのエントロピーとシャノンエントロピーをほぼ同義語として使っている．

*3) 等重率を考慮すればエネルギー E に対して平衡確率は $p_i(E)=1/\Omega(E)$ で与えられる．$\Omega(E)$ はエネルギー E の状態数．従って内部自由度がない系でエネルギー E を指定したときのシャノンエントロピーは平衡状態で $S(E)=-k\sum_{i=1}^{\Omega}P_i(E)\ln P_i(E)=-k\sum_{i=1}^{\Omega}(1/\Omega)\ln(1/\Omega)=k\ln\Omega(E)$ となり，よく知られたボルツマンのエントロピーの式と一致する．

*4) フェルミ系での H 定理の証明は演習問題 3.2 を参照のこと．

と変形できる．このうち (3.5) の右辺第 2 項 $-\int d\boldsymbol{v}\int d\boldsymbol{r}(\ln f+1)\boldsymbol{v}\cdot\nabla f$ は，領域を十分大きく取って境界からの流れが無視できるとすれば

$$\iint d\boldsymbol{v}d\boldsymbol{r}(\ln f+1)\boldsymbol{v}\cdot\nabla f=\iint \boldsymbol{v}\cdot\nabla(f\ln f)d\boldsymbol{v}d\boldsymbol{r}$$
$$=\iint(f\ln f)\boldsymbol{v}\cdot\hat{\boldsymbol{n}}dSd\boldsymbol{v}\to 0 \tag{3.6}$$

となって消える．ただし dS は領域の境界での面積分を表している．更に $\boldsymbol{v}$ と $\boldsymbol{v}_1$ の入れ換えに対する対称性とリュウビル (Liouville) の定理 $d\boldsymbol{v}d\boldsymbol{v}_1=d\boldsymbol{v}'d\boldsymbol{v}_1'$ [*5] を考慮して，衝突過程の時間反転対称性を利用すると

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt}&=\iiiint d\boldsymbol{r}d\sigma d\boldsymbol{v}d\boldsymbol{v}_1 v_r(\ln f+1)(f'f_1'-ff_1)\\&=\iiiint d\boldsymbol{r}d\sigma d\boldsymbol{v}_1 d\boldsymbol{v}v_r(\ln f_1+1)(f'f_1'-ff_1)\\&=\frac{1}{2}\iiiint d\boldsymbol{r}d\sigma d\boldsymbol{v}_1 d\boldsymbol{v}v_r(f'f_1'-ff_1)(\ln(ff_1)+2)\\&=\frac{1}{2}\iiiint d\boldsymbol{r}d\sigma d\boldsymbol{v}_1' d\boldsymbol{v}'v_r(ff_1-f'f_1')(\ln(f'f_1')+2)\\&=\frac{1}{4}\iiiint d\boldsymbol{r}d\sigma d\boldsymbol{v}_1 d\boldsymbol{v}v_r(f'f_1'-ff_1)\ln\left(\frac{ff_1}{f'f_1'}\right)\end{aligned} \tag{3.7}$$

と変形できる．ここで $x\equiv ff_1$, $y\equiv f'f_1'$ とおくと $x/y>0$ に対して

$$G(x,y)=(y-x)\ln\left(\frac{x}{y}\right)\le 0 \tag{3.8}$$

が成立する．実際，y を固定して $G(x,y)$ の増減表を書くと

x	0		y	
$\partial_x G$		$+$	0	$-$
G		↗	0	↘

となり，$G(x,y)\le 0$ が成立する．同様に x を固定して y を変化させても $G(x,y)\le 0$ も示すことができる．従って

$$\frac{dH}{dt}\le 0 \tag{3.9}$$

が成立する．

(3.9) 式で等号が成立するには $f'f_1'=ff_1$ が必要である．この条件は $\ln f'+\ln f_1'=\ln f+\ln f_1$ と書き直すことができるので，等式を充たす平衡分布関数 f_{eq} は衝突不変量のみで記述できる．今，ハードコア系の衝突不変量は質量，運動量，運動エネルギーであるので，$\ln f_{eq}$ は，それらの線形結合で

$$\ln f_{eq}=-\left(A+m\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{v}+\beta\frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2\right) \tag{3.10}$$

と記すことができる．ここで $A,\boldsymbol{B},\beta$ は未知の定数である．あるいは書き換えて

*5) 位置変数は変化しない．証明については演習問題 3.1 を参照のこと．

$$f_{eq} \propto \exp\left[-(\frac{\beta}{2}m\boldsymbol{v}^2 + m\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{v} + A)\right]$$
$$\propto \exp\left[-\frac{\beta}{2}m(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u})^2\right] \tag{3.11}$$

と記すことも可能である．ただし $\boldsymbol{u}$ は $\boldsymbol{v}$ の平均値であり，マクロな流速場を表す．つまり，$dH/dt = 0$ が成立するのは系が平衡状態にあるときであり，そこでは逆温度 $\beta = 1/kT$ のマクスウェル分布関数に従うことを示したことになる．(証明終)

H 定理の証明を見れば明らかなのは (3.6) 式で用いた仮定は閉じた系（断熱系あるいは孤立系）でしか有効ではないということである．従って非平衡開放系ではエントロピー極大の状態が実現する必要はない．実際，熱流等が系の境界を通して存在する際の非平衡定常系ではエントロピーが必ずしも増加するとは限らない．

ボルツマン方程式を発表して以来，ボルツマンは激しい批判に晒された．その中で重要なのはロシュミット (Loschmidt) とツェルメロ (Zermelo) の指摘したパラドックスである．それらを要約すれば

- ロシュミットのパラドックス (1876)：力学的に可逆であれば考えているプロセスの逆プロセスが存在するはずである．速度を一挙に反転させれば，運動方程式において時間反転をしたことになり，その後でエントロピーは減ることも可能である．このように力学は常に平衡状態に向かうように時間発展をしている訳ではない，ということを指摘した．
- ツェルメロの再帰パラドックス (1896)：1890 年に示されたポアンカレ (Poincáre) の再帰定理，すなわち「力学系は有限時間で初期状態に回帰する」を用いれば H 関数がある時間領域で減少しても何れ増加して元に戻るはずである．従って力学系において H 定理は必ずしも成り立っていない，という指摘をした．

上記のロシュミットとツェルメロのパラドックスに対してボルツマンは以下のように反論した．

- ロシュミットはとてもありそうにない初期条件が存在することを指摘したのみであり，初期条件のもっともらしさが重要であることを指摘した．補足すれば，ボルツマンは，その反論を通して 1877 年には時間発展を切り離した分布関数を論じ，状態数 Ω に対して
$$S = k \ln \Omega \tag{3.12}$$
を（実質的に）導いた．実際にはボルツマンはボルツマン定数は常に気体定数とアボガドロ数の比を使っており，また連続極限を取ったので，この表式を陽に書いたことはない．(3.12) 式を陽に書き，ボルツマン定数を陽に導入したのはプランク (Max Planck) である．しかしプランクはボルツマンの仕事の意義を十分理解しており，ボルツマンの墓に「$S = k \log W$」

(図 1.1 参照) と刻ませたのは彼自身に他ならない[*6)].

- ツェルメロに対して，ボルツマンは興味のある物理系では再帰時間が宇宙年齢より遙かに長いであることを指摘し，ツェルメロのパラドックスは意味を持たないとした．

  またこれらの批判に応える意味もあって，ボルツマンは「アンサンブル平均と長時間平均が等しい」というエルゴード仮説を導入した．エルゴード仮説が正しいものと証明されれば統計力学は力学から導かれた理論体系として完結する．しかし現在に至ってもその証明は完成していない．エルゴード仮説については 5 章で簡単に触れる．

力学的に可逆であれば考えているプロセスの逆プロセスが存在し，そこではエントロピーが減るというロシュミットのパラドックスは，計算機シミュレーションを用いれば容易に確認できる．

周期境界を持った 2 次元系に初期速度をランダムに与えた剛体円盤をいれ，自由に衝突させて時間発展をさせるシミュレーションを行ってみよう．自由に時間発展をさせると確かに時間と共にエントロピーが増加するが，ある時刻で，全ての粒子速度を反転させると，その瞬間にエントロピーは下がり初期のエントロピーの値まで低下することが確認できる．

実際，40000 粒子のシミュレーションではエントロピーは，時間とともに単調増加する（図：3.1(a)）．一方，2500 粒子の系で時間反転をさせると，エントロピーの減少が見られる（図：3.1(b)）．つまりロシュミットの反論は正しいことが分かる．しかし，粒子配置を固定して速度を反転するというプロセスは実際には起こり得ず，エントロピーが減少することは現実には起こらないと言ってよい．

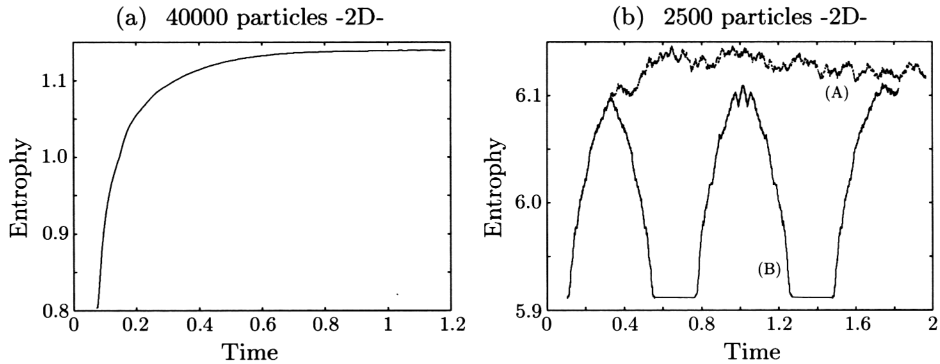


図 3.1 (a) 40000 粒子の MD によるエントロピーの時間発展．(b) 2500 粒子の MD によるエントロピーの時間発展：(A)：順時間発展，(B)：時間反転を含む系（西野貴博君による）．

---

*6) プランクは状態数に W を用いたが，本書では仕事と紛らわしいので主として状態数に Ω を用いる．

3.2 統計力学と熱力学

さて，ギブス (J. W. Gibbs) が 1902 年に非平衡を切り離して統計力学を一挙に完成した．そこで問題になるのは，ギブスの統計力学を素直に時間発展のある統計力学に拡張した際に，熱力学と整合するかということである．実のところ，単純な拡張では，両者はうまく整合しない．

3.2.1 古典論でのエントロピーの時間発展

古典論ではリュウビル (Liouville) の定理（演習問題 3.1）によって位相体積要素 $\Delta\Gamma_t = \Delta\boldsymbol{q}_t\Delta\boldsymbol{p}_t$ は

$$\Delta\Gamma_t = \Delta\Gamma_0 \tag{3.13}$$

は保存する．考えている全位相空間領域が $\Gamma_0 \to \Gamma_t$ となるとしよう[*7]．ここで添え字 t は時刻を表し，$\boldsymbol{q}_t = \{q_{i,t}\}_{i=1}^{3N}$, $\boldsymbol{p}_t = \{p_{i,t}\}_{i=1}^{3N}$ はそれぞれ粒子系の全位置と全運動量の集合を表す．これに確率保存を組み合わせてみる．確率分布 $\rho(\boldsymbol{q}_t, \boldsymbol{p}_t, t)$ を導入すると確率の保存は

$$\int_{\Gamma_0} d\Gamma_0\rho(\boldsymbol{q}_0, \boldsymbol{p}_0, 0) = \int_{\Gamma_t} d\Gamma_t\rho(\boldsymbol{q}_t, \boldsymbol{p}_t, t) = 1 \tag{3.14}$$

である．ここでリュウビルの定理から

$$\rho(\boldsymbol{q}_0, \boldsymbol{p}_0, 0) = \rho(\boldsymbol{q}_t, \boldsymbol{p}_t, t) \tag{3.15}$$

が成立する．この両辺を t で微分すると $d\rho/dt = 0$ から

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{f}\left\{\frac{\partial\rho}{\partial q_{i,t}}\cdot\dot{q}_{i.t} + \frac{\partial\rho}{\partial p_{i,t}}\cdot\dot{p}_{i,t}\right\} = 0 \tag{3.16}$$

である．ただし $\dot{x} = dx/dt$ である．ここでハミルトニアンを $\mathcal{H}$ として，正準方程式

$$\dot{q}_{i,t} = \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_{i,t}}, \quad \dot{p}_{i,t} = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_{i,t}} \tag{3.17}$$

を用いると，

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \{\mathcal{H}, \rho\}_{PB} \equiv \sum_{i=1}^{3N}\left\{\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_{i,t}}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial p_{i,t}} - \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_{i,t}}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial q_{i,t}}\right\} \tag{3.18}$$

というリュウビル (Liouville) 方程式が導かれる．ここで $\{\mathcal{H}, \rho\}_{PB}$ は (3.18) 式上で定義されたポアソン (Poisson) の括弧式を表している．

(3.18) 式を用いると任意の変数 A の期待値の時間発展は

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle A\rangle &\equiv \frac{d}{dt}\int A(\boldsymbol{q}_t, \boldsymbol{p}_t, t)\rho(\boldsymbol{q}_t, \boldsymbol{p}_t, t)d\Gamma_t \\ &= \int\left\{\frac{dA}{dt}\rho + A\frac{d\rho}{dt}\right\}d\Gamma_t = \int\frac{dA}{dt}\rho d\Gamma_t = \left\langle\frac{dA}{dt}\right\rangle\end{aligned} \tag{3.19}$$

---

*7) 実際にはリュウビルの定理から $\Gamma_t = \int d\Gamma_t = \int d\Gamma_0 = \Gamma_0$.

と表される．このように期待値の時間発展は時間微分の期待値になっている．ここで正準方程式を用いることで

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \int \left[\frac{\partial A}{\partial t} + \{A, \mathcal{H}\}_{PB}\right] \rho d\Gamma_t \tag{3.20}$$

となる．

ここでエントロピーの時間発展を考えてみよう．(3.15) 式とリュウビルの定理と組み合わせると，ギブスのエントロピー $S_{Gibbs}(t)$ は

$$\begin{aligned} S_{Gibbs}(t) &\equiv -k \int \rho(\boldsymbol{q}_t, \boldsymbol{p}_t, t) \ln \rho(\boldsymbol{q}_t, \boldsymbol{p}_t, t) d\Gamma_t \\ &= -k \int \rho(\boldsymbol{q}_0, \boldsymbol{p}_0, 0) \ln \rho(\boldsymbol{q}_0, \boldsymbol{p}_0, 0) d\Gamma_0 \\ &= S_{Gibbs}(0) \end{aligned} \tag{3.21}$$

のように初期値と時刻 t における値が等しい．よってエントロピーの時間発展はない．これは熱力学の第二法則と矛盾しているように見える．

3.2.2 量子力学の場合

量子力学を用いても統計力学的エントロピーが時間発展しない状況は同様である．シュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}|\psi_r\rangle = E_r|\psi_r\rangle \tag{3.22}$$

の固有状態 $|\psi_r\rangle$ が正規直交系をなすとする．このとき任意の演算子 A の期待値を

$$\langle A\rangle \equiv \sum_r w_r \langle\psi_r|A|\psi_r\rangle \tag{3.23}$$

により定義できる．ここで w_r は系が状態 ψ_r にある確率を表し，$0 \le w_r \le 1$ 及び $\sum_r w_r = 1$ を充たす．量子統計力学では通常，密度行列を $\rho(t) \equiv \sum |\psi_r\rangle w_r \langle\psi_r|$ で導入する．密度行列を用いれば演算子 A の期待値は密度行列と A の積のトレース

$$\begin{aligned} tr(\rho A) &= \sum_{r,r'} \langle\psi_{r'}|\psi_r\rangle w_r \langle\psi_r|A|\psi_{r'}\rangle \\ &= \sum_{r,r'} \delta_{r,r'} w_r \langle\psi_r|A|\psi_{r'}\rangle = \langle A\rangle \end{aligned} \tag{3.24}$$

によって表現できる．また $\boldsymbol{q}$ 表示の波動関数と密度を

$$\begin{aligned} \psi_r(\boldsymbol{q}, t) &= \langle\boldsymbol{q}|\psi_r\rangle, \\ \rho(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', t) &= \sum_r \psi_r(\boldsymbol{q}, t)\psi_r^*(\boldsymbol{q}', t) w_r \end{aligned} \tag{3.25}$$

で導入して，シュレディンガー (Schrödinger) 方程式より

$$i\hbar\frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathcal{H}, \rho] \tag{3.26}$$

あるいは

$$i\hbar\frac{\partial\rho(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)}{\partial t}$$
$$=\int d\boldsymbol{q}''[\mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'',t)\rho(\boldsymbol{q}'',\boldsymbol{q},t)-\rho(\boldsymbol{q}'',\boldsymbol{q},t)\mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'',t)] \tag{3.27}$$

というフォン・ノイマン (von Neumann) 方程式が導かれる．

ここでフォン・ノイマン方程式を導出してみよう．シュレディンガー方程式の $\boldsymbol{q}$ 標示は，

$$i\hbar\frac{\partial\psi_r(\boldsymbol{q},t)}{\partial t}=\int d\boldsymbol{q}'\langle\boldsymbol{q}|\mathcal{H}|\boldsymbol{q}'\rangle\langle\boldsymbol{q}'|\psi_r\rangle \tag{3.28}$$

である．密度行列の定義より

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial\rho(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',t)}{\partial t}&=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left\{\sum_r\langle\boldsymbol{q}|\psi_r\rangle w_r\langle\psi_r|\boldsymbol{q}'\rangle\right\}\\
&=i\hbar\sum_r\left\{\frac{\partial\langle\boldsymbol{q}|\psi_r\rangle}{\partial t}w_r\langle\psi_r|\boldsymbol{q}'\rangle+\langle\boldsymbol{q}|\psi_r\rangle w_r\frac{\partial\langle\psi_r|\boldsymbol{q}'\rangle}{\partial t}\right\}\\
&=\sum_r\int d\boldsymbol{q}''[\langle\boldsymbol{q}|\mathcal{H}|\boldsymbol{q}''\rangle\langle\boldsymbol{q}''|\psi_r\rangle w_r\langle\psi_r|\boldsymbol{q}'\rangle\\
&\quad-\langle\boldsymbol{q}|\psi_r\rangle w_r\langle\boldsymbol{q}'|\mathcal{H}|\boldsymbol{q}''\rangle\langle\psi_r|\boldsymbol{q}''\rangle]\\
&=\int d\boldsymbol{q}''[\mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'',t)\rho(\boldsymbol{q}'',\boldsymbol{q},t)\\
&\quad-\rho(\boldsymbol{q}'',\boldsymbol{q},t)\mathcal{H}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'',t)]
\end{aligned} \tag{3.29}$$

によって導かれる．

量子系でもユニタリ行列で記述される純粋状態ベクトルの時間発展ではフォン・ノイマン (von Neumann) のエントロピー S_{vN} は時間的に変化しない．実際，エントロピーは

$$S_{vN}=-tr[\rho\ln\rho] \tag{3.30}$$

で表され，時刻 t における密度行列は，ユニタリ行列 $U(t,0)$ によって

$$\rho(t)=U(t,0)\rho(0)U^{-1}(t,0) \tag{3.31}$$

と発展する．ただし $U(t,0)$ は波動関数を $\psi_r(\boldsymbol{q},t)=U(t,0)\psi_r(\boldsymbol{q},0)$ に従って発展させる遷移行列である．従って

$$\begin{aligned}
S_{vN}(t)&=-tr[U(t,0)\rho(0)U^{-1}(t,0)\ln\left\{U(t,0)\rho(0)U^{-1}(t,0)\right\}]\\
&=-tr[U(t,0)\rho(0)U^{-1}(t,0)U(t,0)\ln\{\rho(0)\}U^{-1}(t,0)]\\
&=-tr[\rho(0)\ln\rho(0)]=S_{vN}(0)
\end{aligned} \tag{3.32}$$

となる．ここで $f(x)=\sum a_nx^n$ と展開できる任意関数 $f(x)$ に対して $f(U^{-1}xU)=\sum_n a_n(U^{-1}xU)^n=U^{-1}\sum_n a_nx^nU=U^{-1}f(x)U$ となることを用いた．従って量子系においてもエントロピーの時間発展はない*8)．

このことは何を表すのであろうか．一番簡単な立場では，実際の力学系を完

*8) 今の場合 $f(x)=\ln x$.

全な孤立系と見なして固有状態に展開することは難しいとするものである．例えば量子力学の散乱問題では連続スペクトルが存在したことを思い出せば，無限系では離散状態の和で状態を展開できない．またトレースそのものも定義できない．このような無限系において統計量を抽出するためには，有限な系と無限の環境に分離し，その環境を扱う際に粗視化が必要になる．また有限系を考える場合は，外界との接触を完全に断つのは難しい．実際，統計力学では熱浴と接触させているが，その場合は位相体積はもはや保存量ではなく，一般に膨張する．このような立場では不可逆性の問題は身も蓋もないとして斥けられるのであるが，そうではなく不可逆性の起源を真面目に研究している人々は現在も確実にいるのである．

3.3 相対エントロピー

通常のギブスエントロピーが時間発展しないので別のタイプのエントロピーを導入してみよう．その中で相対エントロピーには力学の時間発展とは無関係に正定値性を持つ．

定理 2（相対エントロピーの正定値性） 相対エントロピーは $tr\rho = tr\sigma = 1$ を充たす任意の密度行列 ρ, σ を用いて

$$S(\rho|\sigma) = tr[\rho \ln(\rho/\sigma)] \tag{3.33}$$

で定義される．このとき

$$S(\rho|\sigma) \geq 0 \tag{3.34}$$

が常に成立する．

定義から明らかなように等号は $\rho = \sigma$ のときに成立する．ここで $\sigma = \rho_{eq}$ と平衡状態の密度行列を用いれば平衡状態以外ではエントロピーは正という「弱い」熱力学第二法則が成立する．

（証明）(3.34) 式の証明は以下の通り．まず容易に分かる通り $x > 0$ に対して

$$f(x) = -x \ln x \tag{3.35}$$

は上に凸であり

$$(y-x)f'(x) - f(y) + f(x) = y\ln(y/x) + x - y \geq 0 \tag{3.36}$$

を充たす．実際，最初の等号は恒等式であり，二つ目の不等号 $(\geq)$ は $t = y/x$ に対し，$y\ln(y/x) + x - y = x(1 - t + t\ln t)$ と変形でき，括弧の内部が $t = 1$ で最小値 0 を取ることが分かることから確認できる．次に $x = \sigma$, $y = \rho$ として両辺のトレースを取り $tr\rho = tr\sigma = 1$ に注意すると

$$tr[\rho\ln(\rho/\sigma)] + tr\sigma - tr\rho = tr[\rho\ln(\rho/\sigma)] \geq 0\,. \tag{3.37}$$

この式は (3.34) 式に他ならない．(証明終)

相対エントロピーを用いればカノニカル分布を導くことは容易である．$\langle A\rangle = tr(\rho A)$ が不変量であるとすると $tr\rho = 1$ と相対エントロピーの極大から，通常の未定乗数法の手続きに従い $tr\delta\rho(\ln(\rho/\sigma) - \lambda + \beta A) = 0$ という式を導くことができる．ただし λ, β は未定乗数である．従って

$$\rho = \sigma \exp[-\beta A]/Z \tag{3.38}$$

が導かれる．ここで $Z = e^{\lambda}$ は規格化因子となっている．

このように相対エントロピーは力学系の時間発展と独立に非減少関数となっている．しかし ρ, σ を共に (3.31) に従って時間発展をする初期条件のみ異なる密度行列とすると相対エントロピーは変化しない．その場合は ρ, σ の違いは初期条件のみなので $\ln\{\rho(t)/\sigma(t)\}$ は定数となり，その定数はトレースの外に出せる．更に時間によらず $tr\rho = 1$ であるためである．従って相対エントロピーを用いて熱力学第二法則を説明する場合でも一般に力学と切り離した密度行列を用いる必要がある．その多くの場合は $\sigma = \rho_{eq}$ と選び，平衡状態の安定性と繋げて議論される．

演習問題

3.1　古典力学におけるリュウビルの定理 (3.13) 式を証明せよ．

3.2　フェルミオンの輸送を記述する現象論的なボルツマン方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\boldsymbol{v}_k \cdot \nabla) f + \left(\dot{\boldsymbol{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{k}}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \tag{3.39}$$

で書ける．ただし $\boldsymbol{k}$ は電子状態（エネルギー $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$）を特徴づける波数であり $\boldsymbol{v_k} = (1/\hbar)(\partial\epsilon/\partial\boldsymbol{k})$ である．ここで衝突積分は

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\iiint d\boldsymbol{k}_1 d\boldsymbol{k}' d\boldsymbol{k}'_1 [\sigma(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_1|\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}'_1) f f_1 (1-f')(1-{f_1}') \\ -\sigma(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_1|\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}'_1) f' {f'}_1 (1-f)(1-f_1)] \tag{3.40}$$

で表される．ただし $\sigma(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_1|\boldsymbol{k}', {\boldsymbol{k}'}_1)$ は散乱断面積である．この方程式の正当性を論じ，(3.4) で導入される H 関数を用いて H 定理を示せ．

第 4 章
ボルツマン方程式と流体方程式

本章ではボルツマン方程式そのものの性質について説明し，特に流体極限について論じる．非平衡物理の本筋から外れている上に，やや煩雑な計算を含んでいるので場合によっては読み飛ばして頂いても構わない*1)．

4.1 ボルツマン方程式から流体力学へ

ここで本筋とやや離れるが，ボルツマン方程式がどういう性質を持つかをより詳細に見て行こう．ボルツマン方程式が気体の運動を記述するのであれば，気体分子の持つ平均自由行程よりずっと長いスケールでの変化を表現するマクロな運動も記述できるはずである．実際，このようなマクロスケールの運動を記述する流体力学は，ボルツマン方程式から導出でき，更に粘性率や熱伝導率といった輸送係数も決定できる．このような輸送係数は流体力学の範囲内では決められない．以下ではそのことを簡単に見て行こう．実際に輸送係数を決める手続きは極めて複雑なので，比較的単純なハードコアモデルに限定して考えることにする．

位置 $\boldsymbol{r}$，速度 $\boldsymbol{v}$ を持つ粒子の分布関数 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)$ の従うボルツマン方程式は，外力のない場合に

$$\partial_t f + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)f = J[f,f_1] \equiv \iint d\boldsymbol{v}_1 d\sigma v_r (f' {f_1}' - f f_1) \tag{4.1}$$

と書ける．ここで $J[f,f_1]$ は分布関数 $f\equiv f(\boldsymbol{v})$, $f_1\equiv f(\boldsymbol{v}_1)$, $f'\equiv f(\boldsymbol{v}_1')$,${f_1}'\equiv f(\boldsymbol{v}')$ の間の衝突積分である．

ボルツマン方程式は複雑な積分・微分方程式なので一般に解を求めることは容易ではない．しかし流体力学スケール L，平均自由行程 l，粒径 d の間にス

*1) 本章の内容は多くの本に紹介されている．巻末の文献では [5]~[13] あたりが参考になる．本章では特に文献 [5] の手法を採用した．有限濃度の気体については相関効果の注意深い取り扱いが必要である．

ケールの分離 $L \gg l \gg d$ が成立する場合は衝突における保存量の充たす連続方程式（流体力学方程式）を系統的に導出することが可能である．

簡単のために気体分子は全て同じ質量，粒径を持ち，内部自由度はないと仮定する．多くの議論では相互作用もハードコアであると単純化する．衝突不変量は質量，運動量，エネルギーである．すなわち m_i, $\boldsymbol{v}_i$ $(i = 1, 2)$ を衝突する2粒子の質量と速度とすると保存則

$$m_1 + m_2 = m_1' + m_2', \tag{4.2}$$

$$m(\boldsymbol{v}_1 + \boldsymbol{v}_2) = m(\boldsymbol{v}_1{}' + \boldsymbol{v}_2{}'), \tag{4.3}$$

$$\frac{1}{2}m(\boldsymbol{v}_1{}^2 + \boldsymbol{v}_2{}^2) = \frac{1}{2}m(\boldsymbol{v}_1{}'^2 + \boldsymbol{v}_2{}'^2) \tag{4.4}$$

が成立する．ただし $m = m_1 = m_2$ である．衝突不変量を $\varphi = 1, \boldsymbol{v}, v^2$ とすると

$$\begin{aligned}\int d\boldsymbol{v}\varphi(\boldsymbol{v})J[f, f_1] &= \int d\boldsymbol{v}\int d\boldsymbol{v}'\varphi(\boldsymbol{v})\int d\sigma v_r(f'f_1{}' - ff_1)\\ &= \frac{1}{4}\int d\boldsymbol{v}d\boldsymbol{v}'\{\varphi(\boldsymbol{v}) + \varphi(\boldsymbol{v}_1) - \varphi(\boldsymbol{v}') - \varphi(\boldsymbol{v}_1{}')\}\\ &\quad\times\int d\sigma v_r(f'f_1{}' - ff_1)\\ &= 0. \end{aligned} \tag{4.5}$$

ここで積分中では粒子の区別がないことから $\varphi(\boldsymbol{v})$ を $(\varphi(\boldsymbol{v}) + \varphi(\boldsymbol{v}_1))/2$ と置き換えて衝突前後の時間反転対称性を用いた．このように衝突不変量と衝突積分の積を積分したらゼロになる．

従って衝突不変量の積分が特別な役割を果たすであろうことは分かる．また物理的にもこれらはそれぞれ密度 $n(\boldsymbol{r}, t)$，流速 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t)$，温度 $T(\boldsymbol{r}, t)$ と対応している．すなわち

$$n = \int d\boldsymbol{v}f, \tag{4.6}$$

$$n\boldsymbol{u} = \int d\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}f, \tag{4.7}$$

$$\frac{3}{2}nkT = \int d\boldsymbol{v}\frac{1}{2}m(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u})^2 f \tag{4.8}$$

がそれぞれ流体力学変数となっている．

(4.1) 式を直接積分すると

$$\partial_t n + \int d\boldsymbol{v}(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)f = \partial_t n + \nabla\cdot(n\boldsymbol{u}) = 0 \tag{4.9}$$

を得る．この式は質量の保存則に他ならない．

(6.28) 式に $\boldsymbol{v}$ をかけて積分すると，i 成分の従う方程式は

$$\partial_t(nu_i) + \nabla_j\int d\boldsymbol{v}v_i v_j f = 0 \tag{4.10}$$

となる*2)．ここで $\nabla_i = \partial/\partial x_i$ である．また

$$\int d\boldsymbol{v} v_i v_j f = n u_i u_j + \frac{P_{ij}}{m} \tag{4.11}$$

と書けることに注意する．ただし

$$P_{ij} = m \int d\boldsymbol{v} (v_i - u_i)(v_j - u_j) f \tag{4.12}$$

はストレステンソルの ij 成分である．(4.11) を (4.10) 式に代入すると

$$\partial_t (n u_i) + \nabla_j (n u_i u_j) + \frac{1}{m} \nabla_j P_{ij} = 0 \tag{4.13}$$

と書き直せる．式 (4.13) と式 (4.9) を併せると

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{u} + \boldsymbol{u} \cdot \nabla \boldsymbol{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla \cdot \boldsymbol{P} \tag{4.14}$$

となる．ただし $\rho = nm$ は（質量）密度，$\boldsymbol{P}$ はストレステンソルである．この式は流体の運動方程式を表している．

速度ゆらぎ $\boldsymbol{w} \equiv \boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}$ を用いて，(4.1) 式に $mw^2/2$ をかけて積分するとエネルギー方程式

$$\partial_t \left(\frac{3}{2} nkT \right) + \frac{1}{2} m \int d\boldsymbol{v} w^2 (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) f = 0 \tag{4.15}$$

が得られる．ここで，$\boldsymbol{w}$ が空間に依存することに注意すると，(4.15) 式の第 2 項は

$$\begin{aligned} \int d\boldsymbol{v} w^2 (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) f &= \nabla \cdot \left(\int d\boldsymbol{v} w^2 \boldsymbol{v} f \right) - 2 \int d\boldsymbol{v} f v_i w_j \nabla_i w_j \\ &= \nabla \cdot \left(\int d\boldsymbol{v} w^2 \boldsymbol{w} f \right) + \nabla \cdot \left(\boldsymbol{u} \int d\boldsymbol{v} w^2 f \right) \\ &\quad + 2 \nabla_i u_j \left(\int d\boldsymbol{v} w_i w_j f + u_i \int d\boldsymbol{v} w_j f \right) \end{aligned} \tag{4.16}$$

となる．ここで $\nabla \boldsymbol{w} = -\nabla \boldsymbol{u}$ を用いている．また $\int d\boldsymbol{v} \boldsymbol{w} f = 0$ より上式の最終項はゼロとなり

$$\frac{m}{2} \int d\boldsymbol{v} w^2 (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) f = \nabla \cdot \boldsymbol{q} + \frac{3}{2} nkT \nabla \cdot \boldsymbol{u} + (\boldsymbol{u} \cdot \nabla)(\frac{3}{2} nkT) + P_{ij} \nabla_i u_j \tag{4.17}$$

が成立する．ただし，(4.12) 式及び熱流の定義式

$$\boldsymbol{q} \equiv \frac{1}{2} \int d\boldsymbol{v} m w^2 \boldsymbol{w} f \tag{4.18}$$

を用いた．(4.17) 式を用いると (4.15) 式は

$$\frac{D}{Dt} \left(\frac{3}{2} nkT \right) = -\nabla \cdot \boldsymbol{q} - P_{ij} \nabla_i u_j - \frac{3}{2} nkT \nabla \cdot \boldsymbol{u} \tag{4.19}$$

となる．ここで $D/Dt = \partial_t + \boldsymbol{u} \cdot \nabla$ である．またこの式は (4.9) 式すなわち $D_t n + n \nabla \cdot \boldsymbol{u} = 0$ に注意すると（両辺に $3/2nkT\nabla \cdot \boldsymbol{u}$ を足して）

$$\frac{3}{2} nk \frac{DT}{Dt} = -\nabla \cdot \boldsymbol{q} - P_{ij} \nabla_i u_j \tag{4.20}$$

と変形できる．

---

*2) 本章ではアインシュタインの規約に従い，x, y, z 成分を表す添え字が 2 回出てきた場合にはその添え字で和を取っているものとする．

4.2 局所平衡流体

運動方程式 (4.14) とエネルギー方程式 (4.19) には未定関数であるストレステンソル P_{ij} と熱流 $\boldsymbol{q}$ が含まれている．これらの関数は，分布関数を決めれば，その積分によって決定できる．しかし分布関数自体はボルツマン方程式を解かないと決まらないため，形式的なモーメント方程式を与えただけでは何も情報は増えていない．

ここで H 定理の証明の際に述べた通り，マクスウェル・ボルツマン分布

$$f_{MB} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mw^2}{2kT}\right) \tag{4.21}$$

が安定な平衡分布となっていることを思い出そう．ただし $w^2 = \boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{w} = w_i w_i$ である．ここで局所平衡分布を仮定した際にどのような流体の運動方程式，エネルギー方程式となるかを調べることは重要である．このとき

$$P_{ij} = nm\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int d\boldsymbol{v} w_i w_j \exp\left(-\frac{mw^2}{2kT}\right) = \delta_{ij}p \tag{4.22}$$

となる．ただし圧力 p は理想気体の状態方程式 $p = nkT$ に従う．従って (4.14) 式は

$$\frac{D}{Dt}\boldsymbol{u} = -\frac{1}{\rho}\nabla p \tag{4.23}$$

となる．ただし $\rho = nm$ である．この (4.23) 式は完全流体のオイラー (Euler) 方程式に他ならない．

一方，平衡分布の式 (4.21) 式を (4.18) に代入すると熱流は $\boldsymbol{q} = 0$ となる．(4.22) 式と組み合わせると，エネルギー方程式 (4.19) は

$$\frac{3}{2}\frac{D}{Dt}(nkT) = -\frac{5}{2}p\nabla\cdot\boldsymbol{u} \tag{4.24}$$

となる．ここで $n = n^{-2/3}n^{5/3}$ と分割して，$p = nkT$, (4.9) 式を用いると (4.24) 式は

$$n^{5/3}\frac{D}{Dt}(n^{-2/3}T) + Tn^{-2/3}\frac{5}{3}n^{2/3}\frac{D}{Dt}n - \frac{5}{3}T\frac{Dn}{Dt} = 0 \tag{4.25}$$

と書き換えられる．(4.25) 式を整理すると

$$\frac{D}{Dt}(n^{-2/3}T) = 0 \tag{4.26}$$

を得る．単原子分子の比熱比が $\gamma = 5/3$ であることを思い出し，体積 V が密度に反比例することを用いると，(4.26) 式は理想気体の断熱の式 $TV^{\gamma-1} = const.$ が流体と共に動く座標で成立することを意味する*3)．

*3) 既にマクスウェルが気体論に基づき比熱比 $\gamma = 5/3$ を導いていた．しかし彼はこの値が実測値 $\gamma \simeq 1.4$ と大きくずれることに失望したとされている．言うまでもないが 2 原子分子の比熱比は 7/5 であるが，19 世紀中頃に分子内自由度の寄与を計算できなかったのはマクスウェルといえども時代の子であったためである．

4.3 チャップマン・エンスコッグ法の概略

前節では局所平衡が実現している局所平衡流体に関して論じたが，今回は局所平衡からややずれた際の平衡状態への緩和を $\boldsymbol{v}\cdot\nabla f$ の項を摂動として扱い議論する．ここで採用した手法は古典的なチャップマン (Chapman)・エンスコッグ (Enskog) 法であり，それを用いて線形化ボルツマン方程式の性質，熱伝導率や粘性率といった輸送係数を如何に求めるかを解説し，最後に輸送係数の時間相関関数による表現を与える[*4)]．

実際には気体は局所平衡から少しずれた状態にある．そのずれをチャップマン・エンスコッグ法を用いて求めてみる．

分布関数を $f^{(0)} = f_{MB}$ の周りで展開してみよう．

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \cdots. \tag{4.27}$$

平衡分布を代入すると衝突積分がゼロになり空間的に一様であるので，この展開法は空間微分の展開に相当する．実際にはクヌーセン (Knudsen) 数の展開と称されることが多い．このことを見るためにボルツマン方程式を

$$\xi(f) \equiv -J[f, f_1] + \mathcal{D} = 0, \quad \mathcal{D} \equiv \partial_t f + \boldsymbol{v}\cdot\nabla f \tag{4.28}$$

と書いてみる．(4.27) の展開を用いると

$$\xi(f) = \sum_r \{-J^{(r)}(f^{(0)}, f^{(1)}, \cdots, f^{(r)}) + \mathcal{D}^{(r)}\} = 0 \tag{4.29}$$

となる．ただし $J^{(r)} = \sum_{i=0}^{r} J[f^{(i)}, f^{(r-i)}]$ である．また平衡では

$$J^{(0)} = J[f^{(0)}, f^{(0)}] = 0 \tag{4.30}$$

が成立する．(4.29) 式は各 r 次で成立する．r 次の分布関数を $f^{(r)} = f^{(0)}\Phi^{(r)}$ としてその式を書き直すと

$$J[f^{(0)}, f_1^{(0)}\Phi_1^{(r)}] + J[f_1^{(0)}, f^{(0)}\Phi^{(r)}] = \mathcal{D}^{(r)} - J[f^{(1)}, f_1^{(r-1)}] - \cdots - J[f^{(r-1)}, f_1^{(1)}] \tag{4.31}$$

となる．上式は $r \geq 2$ でのみ正しく，$r = 1$ の場合は右辺は $\mathcal{D}^{(1)}$ のみになる．また，この式の左辺は

$$-n^2 I(\Phi^{(r)}) \tag{4.32}$$

と書ける．ただし

$$n^2 I(\Phi^{(r)}) \equiv \iint d\sigma d\boldsymbol{v}_1 v_r f^{(0)} f_1^{(0)} (\Phi^{(r)} + \Phi_1^{(r)} - \Phi^{(r)\prime} - \Phi_1^{(r)\prime}) \tag{4.33}$$

である．ただし $d\sigma$ は微分散乱断面積を表す．まとめ直すと

---

*4) ボルツマン方程式の系統的な摂動解の求め方として Grad 展開法もよく知られている．論文は H. Grad, Comm. Pure Appl. Math. **2**, 331 (1949).

$$n^2 I(\Phi^{(1)}) = -\mathcal{D}^{(1)}, \tag{4.34}$$

$$n^2 I(\Phi^{(r)}) = -\mathcal{D}^{(r)} + J[f^{(1)}, f_1^{(r-1)}] + \cdots + J[f^{(r-1)}, f_1^{(1)}] \tag{4.35}$$

である．ただし (4.35) 式は $r \geq 2$ の際に成立する式である．(4.34) は線形演算子 $\mathcal{L} = -n^2 I f^{(0)^{-1}}$ に対する固有方程式に他ならない．ここでボルツマン方程式の性質を用いれば，$\mathcal{L}$ の固有値がゼロまたは負に限られることを示すことができる（演習問題 4.1）．

ここで

$$\partial_t = \sum_{r=0}^{\infty} \partial_t^{(r)} \tag{4.36}$$

とすると

$$\mathcal{D}^{(r)} = \partial_t^{(0)} f^{(r-1)} + \partial_t^{(1)} f^{(r-2)} + \cdots + \boldsymbol{v} \cdot \nabla f^{(r-1)} \tag{4.37}$$

と展開できる．

摂動論では線形同次解の不定性があるので，その不定性を消す必要がある．各次数で $\mathcal{D}^{(r)} + J^{(r)} = 0$ が成立し，衝突不変量 φ に対して $\int d\boldsymbol{v} \varphi J^{(r)} = 0$ が成立することを考慮すると，摂動論が矛盾なく行えるための可解条件は

$$\int d\boldsymbol{v} \mathcal{D}^{(r)} \varphi = 0 \tag{4.38}$$

である．また φ が衝突不変量であるから (4.33) 式に代入すると $n^2 I(\varphi) = \mathcal{L}\varphi = 0$ を充たすゼロ固有関数になっていることは言うまでもない．(4.38) 式を更に簡略化して通常摂動解が全ての次数でゼロ固有関数と直交するように仮定する：

$$\int d\boldsymbol{v} \varphi f^{(r)} = 0. \tag{4.39}$$

従って流体力学変数は局所平衡分布で計算したものと一致し

$$n = \int d\boldsymbol{v} f = \int d\boldsymbol{v} f^{(0)}, \tag{4.40}$$

$$n\boldsymbol{u} = \int d\boldsymbol{v} \boldsymbol{v} f = \int d\boldsymbol{v} \boldsymbol{v} f^{(0)}, \tag{4.41}$$

$$\frac{3}{2} nkT = \int d\boldsymbol{v} \frac{1}{2} m(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u})^2 f = \int d\boldsymbol{v} \frac{1}{2} m(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u})^2 f^{(0)} \tag{4.42}$$

が成立する．この意味で (4.39) 式は局所平衡仮説の一表現である．しかし分布関数自体は局所平衡分布からずれており，その効果がストレステンソルと熱流に現れる．

4.4 線形化ボルツマン方程式

ボルツマン方程式を平衡分布関数の周りで線形化してみる：

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}^{(1)} &= \partial_t^{(0)} f^{(0)} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla f^{(0)} \\
&= D_t^{(0)} f^{(0)} + \boldsymbol{w} \cdot \nabla f^{(0)}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= f^{(0)}[\partial_n \ln f^{(0)}(D_t^{(0)} n + \boldsymbol{w}\cdot\nabla n) \\
&\quad - \partial_{\boldsymbol{w}} \ln f^{(0)}(D_t^{(0)}\boldsymbol{u} + \boldsymbol{w}\cdot\nabla\boldsymbol{u}) \\
&\quad + \partial_T \ln f^{(0)}(D_t^{(0)} T + \boldsymbol{w}\cdot\nabla T)]
\end{aligned} \tag{4.43}
$$

となる．ここで $D_t^{(0)} = \partial_t^{(0)} + \boldsymbol{u}\cdot\nabla$ 及び

$$
D_t^{(0)} n = -n\nabla\cdot\boldsymbol{u}, \tag{4.44}
$$

$$
D_t^{(0)}\boldsymbol{u} = -\frac{k}{nm}\nabla(nT) = -\frac{kT}{m}\nabla\ln n - \frac{k}{m}\nabla T, \tag{4.45}
$$

$$
D_t^{(0)} T = -\frac{2}{3}T\nabla\cdot\boldsymbol{u} \tag{4.46}
$$

が成立する．ただし (4.46) 式を導くのに，(4.25) 式から $D_t^{(0)}(nT) = -\frac{5}{3}nT\nabla\cdot\boldsymbol{u}$ が成立することと (4.44) 式を用いた．また

$$
\ln f^{(0)} = const. + \ln n - \frac{3}{2}\ln T - \frac{mw^2}{2kT} \tag{4.47}
$$

より

$$
\partial_n \ln f^{(0)} = \frac{1}{n}, \tag{4.48}
$$

$$
\partial_{\boldsymbol{w}} \ln f^{(0)} = -\frac{m\boldsymbol{w}}{kT}, \tag{4.49}
$$

$$
\partial_T \ln f^{(0)} = -\frac{3}{2T} + \frac{mw^2}{2kT^2} \tag{4.50}
$$

が成立する．(4.44)〜(4.50) を (4.43) 式に代入すると

$$
\begin{aligned}
\mathcal{D}^{(1)} = f^{(0)}\Big[&- \nabla\cdot\boldsymbol{u} + (\boldsymbol{w}\cdot\nabla)\ln n - (\boldsymbol{w}\cdot\nabla)\ln n \\
&- (\boldsymbol{w}\cdot\nabla)\ln T + \frac{mw_i w_j}{kT}\nabla_j u_i \\
&+ \nabla\cdot\boldsymbol{u} - \frac{3}{2}(\boldsymbol{w}\cdot\nabla)\ln T - \frac{mw^2}{3kT}\nabla\cdot\boldsymbol{u} + \frac{mw^2}{2kT}(\boldsymbol{w}\cdot\nabla)\ln T\Big] \\
= f^{(0)}\Big[&\left(C^2 - \frac{5}{2}\right)(\boldsymbol{w}\cdot\nabla)\ln T \\
&+ 2\left(C_i C_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}C^2\right)\nabla_i u_j\Big]
\end{aligned} \tag{4.51}
$$

と変形できる．ここで無次元の速度ゆらぎ

$$
\boldsymbol{C} = \sqrt{\frac{m}{2kT}}\boldsymbol{w} \tag{4.52}
$$

を導入した．また $\widehat{\boldsymbol{CC}}$ の ij 成分を $\widehat{C_i C_j} = C_i C_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}C^2$ で定義すると

$$
\mathcal{D}^{(1)} = f^{(0)}\left\{\left(C^2 - \frac{5}{2}\right)\boldsymbol{w}\cdot\nabla\ln T + 2\widehat{\boldsymbol{CC}}:\nabla\boldsymbol{u}\right\} \tag{4.53}
$$

と書ける．ここで (4.35) 式より $\mathcal{D}^{(1)} + J^{(1)} = \mathcal{D}^{(1)} + n^2 I(\Phi^{(1)}) = 0$ を用いると

$$
n^2 I(\Phi^{(1)}) = -f^{(0)}\left\{\left(C^2 - \frac{5}{2}\right)\boldsymbol{w}\cdot\nabla\ln T + 2\widehat{\boldsymbol{CC}}:\nabla\boldsymbol{u}\right\} \tag{4.54}
$$

となる．この解は

$$\Phi^{(1)} = -\frac{1}{n}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \boldsymbol{A}\cdot\nabla\ln T - \frac{2}{n}\boldsymbol{B}:\nabla\boldsymbol{u} \tag{4.55}$$

の形をしていると思われる．従って (4.54) の解 $\Phi^{(1)}$ を求める問題は $\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}$ を求める問題に帰着する．

また流体力学変数は独立なので (4.54) 式は二つの式

$$nI(\boldsymbol{A}) = f^{(0)}\left(C^2-\frac{5}{2}\right)\boldsymbol{C}, \tag{4.56}$$

$$nI(\boldsymbol{B}) = f^{(0)}\widehat{\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}} \tag{4.57}$$

に分割できる．

4.5 熱伝導率

ここで熱伝導率を求めてみよう．熱伝導率は言うまでもなく熱流と温度勾配の間の係数として

$$\boldsymbol{q}^{(1)} = -\kappa\nabla T \tag{4.58}$$

で定義される．ただし熱流の1次であることを明示するために $\boldsymbol{q}^{(1)}$ と表示した．$\boldsymbol{A} = A(C)\boldsymbol{C}$ と表記すると熱流は

$$\begin{aligned}\boldsymbol{q}^{(1)} &= \frac{1}{2}m\int f^{(0)}\Phi^{(1)}w^2\boldsymbol{w}d\boldsymbol{v}\\ &= -\frac{m}{2n}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2\int d\boldsymbol{v}f^{(0)}A(C)C^2C_iC_j\nabla_j\ln T\\ &= -\frac{2k^2T^2}{3mn}\nabla\ln T\int d\boldsymbol{v}f^{(0)}C^4A(C)\end{aligned} \tag{4.59}$$

と書き換えられる．ここで $f^{(0)}$ がマクスウェル分布であるので

$$\int d\boldsymbol{v}f^{(0)}A(C)C^2C_iC_j = \frac{1}{3}\delta_{ij}\int d\boldsymbol{v}f^{(0)}A(C)C^4$$

が成り立つことを利用している．

ここで可解条件 (4.41) から $\displaystyle\int d\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}f^{(1)} = 0$ が成立することを思い出し，流体力学変数は独立に取れることから

$$\int d\boldsymbol{v}f^{(0)}A(C)\boldsymbol{C}\cdot\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}}\boldsymbol{u}+\boldsymbol{C}\right) = 0 \tag{4.60}$$

となる．また対称性から $\displaystyle\int d\boldsymbol{v}f^{(0)}A(C)\boldsymbol{C} = 0$ が成立するので，(4.60) から

$$\int d\boldsymbol{v}f^{(0)}A(C)C^2 = 0 \tag{4.61}$$

も成立することになる．よって

$$\begin{aligned}\boldsymbol{q}^{(1)} &= -\frac{2k^2T}{3mn}\nabla T\int d\boldsymbol{v}f^{(0)}(C^4-\frac{5}{2}C^2)A(C)\\ &= -\frac{2k^2T}{3m}\nabla T\int d\boldsymbol{v}\boldsymbol{A}\cdot I(\boldsymbol{A})\end{aligned} \tag{4.62}$$

と書き換えることができる．ここで $\boldsymbol{A}=A(C)\boldsymbol{C}$ と (4.56) を用いている．(4.58), (4.62) 式を比較することで

$$\kappa=\frac{2k^2T}{3m}\int d\boldsymbol{v}\boldsymbol{A}\cdot I(\boldsymbol{A}) \tag{4.63}$$

となる．

ここで

$$A(C)=\sum_{p=0}^{\infty}a_pS_{3/2}^{(p)}(C^2) \tag{4.64}$$

と展開してみよう．ただし $S_m^{(n)}(x)$ は $\Gamma(x)=\int_0^{\infty}t^{x-1}e^{-t}dt$ を用いて

$$S_m^{(n)}(x)=\sum_{p=0}^{n}(-1)^p\frac{\Gamma(m+n+1)x^p}{\Gamma(m+p+1)(n-p)!p!} \tag{4.65}$$

で定義されるソニン (Sonine) 多項式である[*5)]．ソニン多項式は基本的にラゲール (Laguerre) 陪多項式と同じであるが両者の間の関係は

$$L_n^m(x)=(-1)^m n!S_{n-m}^{(m)}(x) \tag{4.66}$$

である．ラゲール陪多項式が直交多項式であることからソニン多項式も直交関係式

$$\int_0^{\infty}dxe^{-x}x^mS_m^{(p)}(x)S_m^{(q)}(x)=\frac{\Gamma(m+p+1)}{p!}\delta_{p,q} \tag{4.67}$$

を充たす．また母関数を用いた

$$\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)^{m+1}e^{-x\alpha/(1-\alpha)}=\sum_{n=0}^{\infty}\alpha^nS_m^{(n)}(x) \tag{4.68}$$

という式も有用である．

これらの関係式より展開係数が $a_0=0$ であることや

$$\boldsymbol{A}=\sum_{p=1}^{\infty}a_p\boldsymbol{a}^{(p)} \tag{4.69}$$

が導かれる．ただし

$$\boldsymbol{a}^{(p)}=S_{3/2}^{(p)}(C^2)\boldsymbol{C} \tag{4.70}$$

である．一方，$S_{3/2}^{(1)}(x)=5/2-x$ なので (4.56) は

---

*5) もちろんソニン多項式で展開しなければならない訳ではない．ガウス分布や指数関数とべき分布の積を積分のメジャーとする直交多項式であれば何で展開しても構わない．ここでソニン多項式を用いるのは過去にそういう形式に則って計算した研究があり，その手法がスタンダードになったからである．

$$nI(\boldsymbol{A}) = -f^{(0)}S_{3/2}^{(1)}(C^2)\boldsymbol{C} \tag{4.71}$$

となる．また

$$\begin{aligned}\alpha_q &\equiv -\frac{1}{n}\int d\boldsymbol{v}f^{(0)}S_{3/2}^{(q)}(C^2)S_{3/2}^{(1)}(C^2)C^2 \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty d(C^2)e^{-C^2}C^3S_{3/2}^{(q)}(C^2)S_{3/2}^{(1)}(C^2) = -\frac{15}{4}\delta_{q,1}\end{aligned} \tag{4.72}$$

となる．この式を (4.63) 式に代入すると

$$\kappa = \frac{2k^2T}{3m}\int d\boldsymbol{v}\boldsymbol{A}\cdot I(\boldsymbol{A}) = -\frac{5k^2T}{2m}a_1 \tag{4.73}$$

になる．よって a_1 が求まれば κ が決まる．また

$$a_{pq} \equiv \int d\boldsymbol{v}\boldsymbol{a}^{(p)}\cdot I(\boldsymbol{a}^{(q)}) \tag{4.74}$$

とすると (4.69), (4.70), (4.71) 式より

$$\begin{aligned}\sum_{p=1}^{\infty}a_pa_{pq} &= \int d\boldsymbol{v}\boldsymbol{a}^{(p)}\cdot I(\boldsymbol{A}) \\ &= -\frac{1}{n}\int d\boldsymbol{v}S_{3/2}^{(p)}(C^2)\boldsymbol{C}\cdot f^{(0)}S_{3/2}^{(1)}(C^2)\boldsymbol{C} = \alpha_q\end{aligned} \tag{4.75}$$

という関係式がある．

ここで a_1 を求めるには (4.75) 式で成分 a_{pq} を持つ行列の逆行列をかける必要がある．しかし無限次元行列であると計算が難しいので，有限次元で近似してみる．従って (4.69) 式を

$$\boldsymbol{A}^{(m)} = \sum_{p=1}^{m}a_p^{(m)}\boldsymbol{a}^{(p)} \tag{4.76}$$

と近似する．この切断近似を用いると (4.75) 式は

$$\sum_{p=1}^{m}a_p^{(m)}a_{pq} = \alpha_q \quad (q = 1, 2, \cdots, m) \tag{4.77}$$

と置き換えられる．更に (4.72) 式を考慮すると必要なのは

$$\sum_{p=1}a_p^{(m)}a_{p1} = -\frac{15}{4} \tag{4.78}$$

である．

(4.73) 式を考慮すれば a_{p1} の逆行列を求めれば十分である．その逆行列を

$$(a_{p1})^{-1} = \mathcal{A}_{1p}^{(m)}/\mathcal{A}^{(m)} \tag{4.79}$$

と記すと

$$a_p^{(m)} = -\frac{15}{4}\mathcal{A}_{1p}^{(m)}/\mathcal{A}^{(m)} \tag{4.80}$$

と書ける．ただし $\mathcal{A}^{(m)}$ は成分 $a_{pq}^{(m)}$ を持つ行列の行列式であり，$\mathcal{A}_{1p}^{(m)}$ は行列 (a_{rs}) の $(1,p)$ 余因子である．従って (4.73) から

$$\kappa = \frac{25}{4}c_vkT\lim_{m\to\infty}\mathcal{A}_{11}^{(m)}/\mathcal{A}^{(m)} \tag{4.81}$$

となる．ただし $c_v = 3k/2m$ は定積比熱である．ここでヤコビ (Jacobi) の公式

$$\mathcal{A}_{11}^{(m)}\mathcal{A}^{(m-1)} - (\mathcal{A}_{1m}^{(m)})^2 = \mathcal{A}_{11}^{(m-1)}\mathcal{A}^{(m)} \tag{4.82}$$

を用いる（証明は演習問題 4.2 参照）と

$$\begin{aligned}\frac{\mathcal{A}_{11}^{(m)}}{\mathcal{A}^{(m)}} &= \frac{\mathcal{A}_{11}^{(m-1)}}{\mathcal{A}^{(m-1)}} + \frac{(\mathcal{A}_{1m}^{(m)})^2}{\mathcal{A}^{(m)}\mathcal{A}^{(m-1)}} \\ &= \frac{\mathcal{A}_{11}^{(m-2)}}{\mathcal{A}^{(m-2)}} + \frac{(\mathcal{A}_{1,m-1}^{(m-1)})^2}{\mathcal{A}^{(m-1)}\mathcal{A}^{(m-2)}} + \frac{(\mathcal{A}_{1m}^{(m)})^2}{\mathcal{A}^{(m)}\mathcal{A}^{(m-1)}} \\ &= \frac{1}{a_{11}} + \frac{(\mathcal{A}_{12}^{(2)})^2}{\mathcal{A}^{(1)}\mathcal{A}^{(2)}} + \cdots + \frac{(\mathcal{A}_{1m}^{(m)})^2}{\mathcal{A}^{(m)}\mathcal{A}^{(m-1)}}\end{aligned} \tag{4.83}$$

と展開できる．ただし $1/a_{11} = \mathcal{A}_{11}^{(1)}/\mathcal{A}^{(1)}$ である．従って (4.81) 式は

$$\kappa = \frac{25}{4}c_v kT\left[\frac{1}{a_{11}} + \frac{(\mathcal{A}_{12}^{(2)})^2}{\mathcal{A}^{(1)}\mathcal{A}^{(2)}} + \cdots\right] \tag{4.84}$$

となる．ここでこの数列の収束がよければ実質的に a_{11} が計算できれば十分である．

本書では詳しく述べないが，熱伝導率の計算と同様にストレステンソルを

$$P_{ij} = p\delta_{ij} - \eta\left(\nabla_i u_j + \nabla_j u_i - \frac{2}{3}\delta_{ij}\nabla_k u_k\right) \tag{4.85}$$

と表現したときに現れる粘性率 η も

$$\eta = \frac{2}{5}kT\int d\boldsymbol{v}\boldsymbol{B} : I(\boldsymbol{B}) \tag{4.86}$$

と表現でき，

$$\boldsymbol{B} = \sum_{p=1}^{\infty} b_p \boldsymbol{b}^{(p)} \equiv \sum_{p=1}^{\infty} b_p \widehat{\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}}\, S_{5/2}^{(p-1)}(C^2) \tag{4.87}$$

という展開を用いて

$$\eta = kTb_1 \tag{4.88}$$

と書ける*6)．また b_{pq} を

$$b_{pq} = \int d\boldsymbol{v}\boldsymbol{b}^{(p)} \cdot I(\boldsymbol{b}^{(q)}) \tag{4.89}$$

で導入すると，熱伝導率の計算と同様に手続きによって b_1 は b_{pq} 等で表現でき，粘性率は

$$\eta = \frac{5}{2}kT\left[\frac{1}{b_{11}} + \frac{(\mathcal{B}_{12}^{(2)})^2}{\mathcal{B}^{(1)}\mathcal{B}^{(2)}} + \cdots\right] \tag{4.90}$$

となる．ただし $\mathcal{B}^{(m)}$ は成分 $b_{pq}^{(m)}$ を持つ $m \times m$ 行列の行列式であり，$\mathcal{B}_{1p}^{(m)}$ は行列 (b_{rs}) の $(1,p)$ 余因子である．

(4.73) 式，(4.88) 式を見れば a_1, b_1 を決めることで熱伝導率及び粘性率が決まる．そればかりでなく (4.64), (4.87) を用いて (4.55) 式に戻れば線形非平衡パートの分布関数を陽に決めることができる．従って線形近似の範囲内で必要な物理量は全て決めることが可能になった訳である．

---

*6) 一般に内部自由度のない稀薄気体では体積粘性率はゼロである．

4.6 具体的計算

ここまでの流れは大抵の本に書いてあり，それほど難しい数学を使っている訳でもない．また，ここまでの結果は分子モデルに依存しない一般的な結果である．しかし具体的に輸送係数を求めるには分子モデルを選択し，非常に面倒な計算をする必要がある．その煩雑さを避けるために多くの本はここでいきなり結果を書いている．本書ではハードコア系に限定して輸送係数の具体的な計算法を詳述する．

熱伝導率は (4.84) 式の第 1 項で切断する近似を行うと

$$\kappa = \frac{75}{64d^2}\sqrt{\frac{k^3T}{\pi m}} \tag{4.91}$$

となる．粘性率は同じレベルの近似で

$$\eta = \frac{5}{16d^2}\sqrt{\frac{kmT}{\pi}} \tag{4.92}$$

となる．

以下で (4.91) 式の結果を導いてみよう．計算は煩雑なので興味のない読者は読み飛ばすことをお勧めする．また単純計算の繰り返しを避けるために他の箇所に比べると若干不親切な記述になっているかもしれない．しかし紙と鉛筆を使えば容易に確認できる程度の計算なので意欲のある人は計算を厭わずフォローしてほしい．

4.6.1 a_{pq} の分割

(4.84) 式によると，a_{11} を求めれば熱伝導率を近似的に決定できることになる．この計算のためには迂遠のように思われるが一般の a_{pq} を求める枠組を作っておくと便利である．

(4.74) 式に (4.33) 式と (4.70) 式を代入すると

$$\begin{aligned} a_{pq} = \frac{1}{n^2}\iiint & d\boldsymbol{v}d\boldsymbol{v}_1 d\sigma v_r f^{(0)} f_1^{(0)} S_{3/2}^{(p)}(C^2)\boldsymbol{C} \\ & [S_{3/2}^{(q)}(C^2)\boldsymbol{C} + S_{3/2}^{(q)}(C_1^2)\boldsymbol{C}_1 \\ & -S_{3/2}^{(q)}(C'^2)\boldsymbol{C}' - S_{3/2}^{(q)}(C_1'^2)\boldsymbol{C}_1'] \end{aligned} \tag{4.93}$$

が成立する．

ここで Chapman-Cowling [5] にならって

$$\boldsymbol{g} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{C} - \boldsymbol{C}_1), \quad \boldsymbol{G} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{C} + \boldsymbol{C}_1) \tag{4.94}$$

を導入する．ここで $\boldsymbol{g}, \boldsymbol{G}$ は相対速度と重心速度とは異なるが，同様に対角化可能である．また $C^2 + C_1^2 = G^2 + g^2$ となり，重心速度と相対速度を使うよりも計算が簡略化することが可能になる．更に容易に確かめられるように

$$\iint d\boldsymbol{v}d\boldsymbol{v}_1 = \left(\frac{2kT}{m}\right)^3 \iint d\boldsymbol{G}d\boldsymbol{g} \tag{4.95}$$

という関係式が成り立つ．(4.94) 式と (4.95) 式を (4.93) 式に代入して，更に a_{pq} を二つの項に分割する:

$$a_{pq} = a_{pq}^{(1)} + a_{pq}^{(2)}. \tag{4.96}$$

ただし

$$a_{pq}^{(1)} = \frac{1}{\pi^3}\sqrt{\frac{kT}{m}} \iiint d\boldsymbol{G} d\boldsymbol{g} d\sigma e^{-G^2-g^2} g \times S_{3/2}^{(p)}(C^2)\boldsymbol{C} \cdot \{S_{3/2}^{(q)}(C^2)\boldsymbol{C} - S_{3/2}^{(q)}(C'^2)\boldsymbol{C}'\} \tag{4.97}$$

及び

$$a_{pq}^{(2)} = \frac{1}{\pi^3}\sqrt{\frac{kT}{m}} \iiint d\boldsymbol{G} d\boldsymbol{g} d\sigma e^{-G^2-g^2} g \times S_{3/2}^{(p)}(C^2)\boldsymbol{C} \cdot \{S_{3/2}^{(q)}(C_1^2)\boldsymbol{C}_1 - S_{3/2}^{(q)}(C'^2_1)\boldsymbol{C'}_1\} \tag{4.98}$$

である．また $g = |\boldsymbol{g}|$ である．

ここで

$$\hat{\alpha} \equiv \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad \hat{\beta} = \frac{\beta}{1-\beta} \tag{4.99}$$

に対して (4.68) 式での $m = 3/2$ についての表式を用いると

$$\sum_{p=0}^{\infty}\sum_{q=0}^{\infty} a_{pq}^{(1)} \alpha^p \beta^q = \frac{1}{\pi^3}\sqrt{\frac{kT}{m}} \left(\frac{\hat{\alpha}\hat{\beta}}{\alpha\beta}\right)^{5/2} \iiint d\boldsymbol{G} d\boldsymbol{g} d\sigma \times e^{-G^2-g^2-\hat{\alpha}C^2} g\boldsymbol{C} \cdot (e^{-\hat{\beta}C^2}\boldsymbol{C} - e^{-\hat{\beta}C'^2}\boldsymbol{C}') \tag{4.100}$$

及び

$$\sum_{p=0}^{\infty}\sum_{q=0}^{\infty} a_{pq}^{(2)} \alpha^p \beta^q = \frac{1}{\pi^3}\sqrt{\frac{kT}{m}} \left(\frac{\hat{\alpha}\hat{\beta}}{\alpha\beta}\right)^{5/2} \iiint d\boldsymbol{G} d\boldsymbol{g} d\sigma \times e^{-G^2-g^2-\hat{\alpha}C^2} g\boldsymbol{C} \cdot (e^{-\hat{\beta}C_1^2}\boldsymbol{C}_1 - e^{-\hat{\beta}C_1'^2}\boldsymbol{C}_1') \tag{4.101}$$

が成立する．

(4.94) 式と $\boldsymbol{G}$, g が衝突不変量であることに注意すると

$$\boldsymbol{C} \cdot \boldsymbol{C}_1 = \frac{1}{2}(G^2 - g^2), \quad \boldsymbol{C} \cdot \boldsymbol{C}_1' = \frac{1}{2}\{G^2 - g^2 + \boldsymbol{G} \cdot (\boldsymbol{g} - \boldsymbol{g}')\} \tag{4.102}$$

となる．また散乱角を χ とすると

$$\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{g}' = g^2 \cos\chi \tag{4.103}$$

と書ける．

さて (4.101) 式を

$$\sum_{p,q} \alpha^p \beta^q a_{pq}^{(2)} = \frac{1}{\pi^3}\sqrt{\frac{kT}{m}} \left(\frac{\hat{\alpha}\hat{\beta}}{\alpha\beta}\right)^{5/2} \int d\sigma \int d\boldsymbol{g} g\{H_1(0) - H_1(\chi)\} \tag{4.104}$$

と書き直そう．ただし

$$H_1(\chi) = \int d\boldsymbol{G}\boldsymbol{C}_1' \cdot \boldsymbol{C} \exp[-G^2 - g^2 - \hat{\alpha}C^2 - \hat{\beta}{C_1'}^2],$$

$$H_1(0) = \int d\boldsymbol{G}\boldsymbol{C}_1 \cdot \boldsymbol{C} \exp[-G^2 - g^2 - \hat{\alpha}C^2 - \hat{\beta}{C_1'}^2] \tag{4.105}$$

である．同様に (4.100) 式を

$$\sum_{p,q} \alpha^p \beta^q a_{pq}^{(1)} = \frac{1}{\pi^3}\sqrt{\frac{kT}{m}}\left(\frac{\hat{\alpha}\hat{\beta}}{\alpha\beta}\right)^{5/2} \int d\sigma \int d\boldsymbol{g}g\{H(0) - H(\chi)\} \tag{4.106}$$

と書き直そう．ただし

$$H(\chi) = \int d\boldsymbol{G}\boldsymbol{C}' \cdot \boldsymbol{C} \exp[-G^2 - g^2 - \hat{\alpha}C^2 - \hat{\beta}C'^2],$$

$$H(0) = \int d\boldsymbol{G}C^2 \exp[-G^2 - g^2 - \hat{\alpha}C^2 - \hat{\beta}C'^2] \tag{4.107}$$

である．このように $H(\chi)$, $H_1(\chi)$ が求まれば a_{pq} 及び熱伝導率が決まることになる．

4.6.2 $H_1(\chi)$ の計算

本節では $H_1(\chi)$ の詳細な計算法を紹介する．(4.105) 式において

$$G^2 + g^2 + \hat{\alpha}C^2 + \hat{\beta}{C_1'}^2 = \gamma(G^2 + g^2) + \boldsymbol{G} \cdot (\hat{\alpha}\boldsymbol{g} - \hat{\beta}\boldsymbol{g}') \tag{4.108}$$

となることに注意しよう．ただし

$$\gamma \equiv 1 + \frac{1}{2}(\hat{\alpha} + \hat{\beta}) \tag{4.109}$$

である．また

$$\boldsymbol{c} \equiv \boldsymbol{G} + \frac{1}{2\gamma}(\hat{\alpha}\boldsymbol{g} - \hat{\beta}\boldsymbol{g}') \tag{4.110}$$

を導入すると

$$G^2 = c^2 - \frac{1}{\gamma} \cdot (\hat{\alpha}\boldsymbol{g} - \hat{\beta}\boldsymbol{g}') + \frac{g^2}{4\gamma^2}(\hat{\alpha}^2 + \hat{\beta}^2 - 2\hat{\alpha}\hat{\beta}\cos\chi) \tag{4.111}$$

及び

$$\boldsymbol{G} \cdot (\hat{\alpha}\boldsymbol{g} - \hat{\beta}\boldsymbol{g}') = \boldsymbol{c} \cdot (\hat{\alpha}\boldsymbol{g} - \hat{\beta}\boldsymbol{g}') - \frac{g^2}{2\gamma}(\hat{\alpha}^2 + \hat{\beta}^2 - 2\hat{\alpha}\hat{\beta}\cos\chi) \tag{4.112}$$

となる．よって

$$\gamma(G^2 + g^2) + \boldsymbol{G} \cdot (\hat{\alpha}\boldsymbol{g} - \hat{\beta}\boldsymbol{g}') = \gamma c^2 + \delta g^2 \tag{4.113}$$

という関係式が成り立つ．ただし

$$\delta \equiv \gamma - \frac{1}{4\gamma}(\hat{\alpha}^2 + \hat{\beta}^2 - 2\hat{\alpha}\hat{\beta}\cos\chi) \tag{4.114}$$

である．

更に

$$\boldsymbol{c}_1 \equiv \frac{1}{2\gamma}(\hat{\alpha}\boldsymbol{g} - \hat{\beta}\boldsymbol{g}') + \boldsymbol{g}', \quad \boldsymbol{c}_2 \equiv \frac{1}{2\gamma}(\hat{\alpha}\boldsymbol{g} - \hat{\beta}\boldsymbol{g}') - \boldsymbol{g} \tag{4.115}$$

を用いると

$$\boldsymbol{C}_1' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{c} - \boldsymbol{c}_1), \quad \boldsymbol{C} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{c} - \boldsymbol{c}_2) \tag{4.116}$$

であるので

$$\boldsymbol{C} \cdot \boldsymbol{C}_1' = \frac{1}{2}(c^2 - (\boldsymbol{c}_1 + \boldsymbol{c}_2) \cdot \boldsymbol{c} + \boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{c}_2) \tag{4.117}$$

となる．

(4.108) 式，(4.109) 式及び (4.117) 式を (4.107) 式の第 1 式に代入すると

$$H_1(\chi) = \frac{1}{2}\int d\boldsymbol{G}\{c^2 + \boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{c}_2 - (\boldsymbol{c}_1 + \boldsymbol{c}_2) \cdot \boldsymbol{c}\} \exp[-\gamma c^2 - \delta g^2] \tag{4.118}$$

となる．ここで $\boldsymbol{c}_1$, $\boldsymbol{c}_2$ は $\boldsymbol{G}$ と無関係であり，$\int d\boldsymbol{G}\boldsymbol{c}\exp[-\gamma c^2] = 0$ であることと $d\boldsymbol{G} = d\boldsymbol{c}$ であることを考慮すると

$$\begin{aligned} H_1(\chi) &= 2\pi e^{-\delta g^2} \int_0^\infty dc c^2 (c^2 + \boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{c}_2) e^{-\gamma c^2} \\ &= \frac{\pi^{3/2}}{2\gamma^{5/2}} \left(\frac{3}{2} + \gamma \boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{c}_2\right) e^{-\delta g^2} \end{aligned} \tag{4.119}$$

となる．ここで

$$\int_0^\infty dc c^4 e^{-\gamma c^2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\gamma^{5/2}}, \quad \int_0^\infty dc c^2 e^{-\gamma c^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4\gamma^{3/2}} \tag{4.120}$$

を用いた．

更に (4.115) 式の定義に δ の定義 (4.114) を代入すると

$$\begin{aligned} \boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{c}_2 &= \frac{g^2}{4\gamma^2}(\hat{\alpha}^2 + \hat{\beta}^2 - 2\hat{\alpha}\hat{\beta}\cos\chi) + \frac{g^2}{\gamma}(1-\gamma)(1-\cos\chi) - g^2\cos\chi \\ &= \frac{g^2}{\gamma}(1 - \delta - \cos\chi) \end{aligned} \tag{4.121}$$

となる．(4.121) 式を (4.119) 式に代入すると

$$H_1(\chi) = \frac{\pi^{3/2}}{2\gamma^{5/2}} e^{-\delta g^2} \left\{\frac{3}{2} + (1 - \delta - \cos\chi) g^2\right\} \tag{4.122}$$

である．

ここで新たに

$$y \equiv \frac{1}{2}(\alpha + \beta), \quad z \equiv \frac{1}{2}\alpha\beta(1 - \cos\chi) \tag{4.123}$$

を導入し

$$\hat{\alpha}^{-1} = \alpha^{-1} - 1, \quad \hat{\beta}^{-1} = \beta^{-1} - 1 \tag{4.124}$$

と (4.109) 式を用いると

$$\begin{aligned} \frac{\gamma}{\hat{\alpha}\hat{\beta}} &= \frac{1}{\hat{\alpha}\hat{\beta}} + \frac{1}{2}(\hat{\alpha}^{-1} + \hat{\beta}^{-1}) = \frac{1}{\alpha\beta} - \frac{!}{2}(\alpha^{-1} + \beta^{-1}) \\ &= \frac{1-y}{\alpha\beta} \end{aligned} \tag{4.125}$$

が成立する．従って

$$\gamma = \frac{\hat{\alpha}\hat{\beta}}{\alpha\beta}(1 - y) \tag{4.126}$$

である．

また (4.114) 式に (4.126) を代入すると δ は

$$\delta = \frac{\alpha\beta}{1-y}\left\{\alpha^{-1}\beta^{-1} - \frac{1}{2}(1-\cos\chi)\right\} \tag{4.127}$$

となる．更に (4.123) 式を用いると

$$\delta = \frac{1-z}{1-y} \tag{4.128}$$

となる．ここで y, z を独立と考えると

$$\frac{\partial\delta}{\partial y} = \frac{\delta}{1-y} \tag{4.129}$$

が成り立つ．

一方 (4.122) 式に (4.126) 式を代入すると

$$\begin{aligned} 2\left(\frac{\hat{\alpha}\hat{\beta}}{\alpha\beta}\right)^{5/2}\pi^{-3/2}H_1(\chi) &= e^{-\delta g^2}(1-y)^{-5/2}\left\{\frac{3}{2} + (1-\delta-\cos\chi)g^2\right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial y}\{e^{-\delta g^2}(1-y)^{-3/2}\} \\ &\quad + e^{-\delta g^2}(1-y)^{-5/2}g^2(1-\cos\chi) \end{aligned} \tag{4.130}$$

を得る．ただし

$$\frac{\partial}{\partial y}\{e^{-\delta g^2}(1-y)^{-3/2}\} = (1-y)^{-5/2}e^{-\delta g^2}\left(\frac{3}{2} - \delta g^2\right) \tag{4.131}$$

を用いた．

ソニン多項式の定義である (4.65) 式，(4.68) 式を用いると

$$\begin{aligned} e^{-\delta g^2}(1-y)^{-5/2} &= \exp\left[-g^2 - \frac{y}{1-y}g^2\right]\sum_{r=0}^{\infty}\frac{(zg^2)^r}{r!}(1-y)^{-5/2-r} \\ &= e^{-g^2}\sum_{r=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(zg^2)^r}{r!}y^n S_{r+3/2}^{(n)}(g^2) \end{aligned} \tag{4.132}$$

と書ける．同様に

$$\frac{\partial}{\partial y}(e^{-\delta g^2}(1-y)^{-3/2}) = e^{-g^2}\sum_{r,n}\frac{(zg^2)^r}{r!}(n+1)y^n S_{r+1/2}^{(n+1)}(g^2) \tag{4.133}$$

が成立する．(4.132) 式，(4.133) 式を (4.130) 式に代入すると

$$\begin{aligned} I &\equiv 2\pi^{-3/2}\left(\frac{\hat{\alpha}\hat{\beta}}{\alpha\beta}\right)^{5/2}H_1(\chi) \\ &= e^{-g^2}\sum_{r,n}\frac{(zg^2)^r}{r!}[(n+1)y^n S_{r+1/2}^{(n+1)}(g^2) + y^n g^2(1-\cos\chi)S_{r+3/2}^{(n)}(g^2)] \\ &= e^{-g^2}\sum_{r,n}\left[\frac{\alpha\beta}{2}(1-\cos\chi)\right]^r\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right)^n\frac{g^{2r}}{r!} \\ &\quad \times\{(n+1)S_{r+1/2}^{(n+1)}(g^2) + g^2(1-\cos\chi)S_{3/2+r}^{(n)}(g^2)\} \end{aligned} \tag{4.134}$$

となる．ここで (4.134) 式を

$$I = e^{-g^2} \sum_{p,q} \alpha^p \beta^q I_{pq}$$
$$= e^{-g^2} \sum_{r,n,p,q} A_{pqrl} \left(\frac{\alpha}{2}\right)^p \left(\frac{\beta}{2}\right)^q g^{2r} \cos^l \chi \qquad (4.135)$$

と書こう．

(4.134) 式と (4.135) 式の比較から係数 A_{pqrl} を逐次的に決めることができる．特に我々が必要なのは A_{11qr} のみであるので，その決定はそれほど難しくない．(4.134) 式の最後の表式で $\alpha\beta$ に比例する項は $r=1$, $n=0$ の場合と $r=0$, $n=2$ の場合のみである．従って

$$I_{11} = \frac{1}{2}[g^2(1-\cos\chi)\{S^{(1)}_{3/2}(g^2) + g^2(1-\cos\chi)S^{(0)}_{5/2}(g^2)\}$$
$$+ 3S^{(3)}_{1/2}(g^2) + g^2(1-\cos\chi)S^{(2)}_{3/2}(g^2)]$$
$$= \frac{105}{32} - \frac{g^2}{2} - \frac{7g^4}{4} - \frac{55}{16}g^2\cos\chi + \frac{5g^4}{4}\cos\chi$$
$$- \frac{g^6}{4}\cos\chi + \frac{g^4}{2}\cos^2\chi \qquad (4.136)$$

である．

ところでソニン多項式の定義 (4.65) 式と (4.134) 式を用いると今必要なソニン多項式の具体的表式は

$$S^{(1)}_{3/2}(x) = \frac{5}{2} - x, \quad S^{(0)}_{5/2}(x) = 1, \quad S^{(2)}_{3/2}(x) = \frac{35}{8} - \frac{7}{2}x + \frac{x^2}{2},$$
$$S^{(3)}_{1/2}(x) = \frac{35}{16} - \frac{35}{8}x + \frac{7}{4}x^2 - \frac{x^3}{6} \qquad (4.137)$$

である．これらを (4.134) 式に代入し，(4.135), (4.136) 式と比較することで (4.135) 式の展開係数は

$$A_{1100} = \frac{105}{8}, \quad A_{1110} = -2, \quad A_{1120} = -7,$$
$$A_{1111} = -\frac{55}{4}, \quad A_{1121} = 5, \quad A_{1131} = -1,$$
$$A_{1122} = 2 \qquad (4.138)$$

と決まる．また，その他の A_{11rl} はゼロである．従って (4.135) 式に戻ってみると $H_1(\chi)$ が決まったことになる．

4.6.3 $a^{(2)}_{11}$ の決定

(4.104) 式に (4.135) を代入することで

$$a^{(2)}_{11} = \frac{1}{8\pi^{3/2}}\sqrt{\frac{kT}{m}} \int d\sigma \int d\boldsymbol{g} e^{-g^2} \sum_{r,l} A_{11rl} g^{2r+1}(1-\cos^l\chi) \qquad (4.139)$$

となる．このように係数 A_{11rl} が決まると $a^{(2)}_{11}$ が決まる．

ここで (2.14) 式と (2.16) 式を考慮すると散乱断面積に関する積分は

$$\int d\sigma = \frac{\pi d^2}{2}\int_0^\pi d\chi \sin\chi \tag{4.140}$$

となる．一方等方性より

$$\int d\boldsymbol{g} = 4\pi \int_0^\infty dgg^2 \tag{4.141}$$

となる．(4.140), (4.141) を (4.139) に代入すると

$$a_{11}^{(2)} = \frac{d^2}{4}\sqrt{\frac{\pi kT}{m}}\sum_{r,l} A_{11rl}\int_0^\infty dgg^{2r+3}e^{-g^2}\int_0^\pi d\chi \sin\chi(1-\cos^l\chi) \tag{4.142}$$

となる．ここで角度積分が

$$\int_0^\infty d\chi \sin\chi(1-\cos^l\chi) = 2 - \frac{1+(-1)^l}{l+1} \tag{4.143}$$

となることと g に関する積分が

$$\int_0^\infty dgg^{2r+3}e^{-g^2} = \frac{(r+1)!}{2} \tag{4.144}$$

となることを利用すると (4.142) 式は

$$a_{11}^{(2)} = \frac{d^2}{4}\sqrt{\frac{\pi kT}{m}}\sum_{r,l} A_{11rl}\left\{2 - \frac{1+(-1)^l}{l+1}\right\}(r+1)! \tag{4.145}$$

となる．

(4.145) 式に (4.138) 式を代入すれば $a_{11}^{(2)}$ が求まる．その結果は

$$a_{11}^{(2)} = -\frac{11}{4}\sqrt{\frac{\pi kT}{m}}d^2 \tag{4.146}$$

である．ここで容易に確認できるように $l=0$ の寄与はゼロになる．従って $A_{1100}, A_{1110}, A_{1120}$ の寄与ははじめから考慮する必要はない．実は後で確認するように奇数の l からの寄与は $a_{11}^{(1)}$ からの寄与とキャンセルする．従って本当に重要なのは A_{1122} だけである．(4.146) 式の中で重要なのは

$$a_{11,22}^{(2)} = 4\sqrt{\frac{\pi kT}{m}}d^2 \tag{4.147}$$

である．ただし $a_{11,22}$ は $a_{11}^{(2)}$ のうち A_{1122} からの寄与を表す．

4.6.4 $H(\chi)$ と $a_{11}^{(1)}$ の評価

$H(\chi)$ 及び $a_{11}^{(1)}$ の計算は，$H_1(\chi)$ 及び $a_{11}^{(2)}$ の計算とほぼ並行して行うことができる．$H(\chi)$ に関する (4.105) 式に変数変換 (4.94) 式を代入すると

$$\begin{aligned}
H(\chi) &= \frac{1}{2}\int d\boldsymbol{G}\boldsymbol{C}\cdot\boldsymbol{C}'\exp[-G^2-g^2-\gamma(G^2+g^2)-\boldsymbol{G}\cdot(\hat{\alpha}\boldsymbol{g}+\hat{\beta}\boldsymbol{g}')] \\
&= \frac{1}{2}\int d\boldsymbol{c}'({c'}^2+\boldsymbol{c}_1'\cdot\boldsymbol{c}_2')\exp[-\gamma {c'}^2-\delta' g^2] \\
&= \frac{\pi^{3/2}}{2}\left(\frac{3}{2}+\gamma\boldsymbol{c}_1'\cdot\boldsymbol{c}_2'\right)\gamma^{-5/2}e^{-\delta' g^2} \\
&= \frac{\pi^{3/2}}{2}\gamma^{-5/2}e^{-\delta' g^2}\left(\frac{3}{2}+(1-\delta'+\cos\chi)g^2\right)
\end{aligned} \tag{4.148}$$

となる．ここで γ は (4.109) 式で定義されており，$\boldsymbol{c}'$, $\boldsymbol{c}_1'$, $\boldsymbol{c}_2'$ 及び δ' はそれぞれ

$$\boldsymbol{c}' = \boldsymbol{G} - \frac{1}{2\gamma}(\hat{\alpha}\boldsymbol{g} + \hat{\beta}\boldsymbol{g}'), \quad \boldsymbol{c}_1' = \frac{1}{2\gamma}(\hat{\alpha}\boldsymbol{g} + \hat{\beta}\boldsymbol{g}') + \boldsymbol{g}',$$

$$\boldsymbol{c}_2' = \frac{1}{2\gamma}(\hat{\alpha}\boldsymbol{g} + \hat{\beta}\boldsymbol{g}') - \boldsymbol{g}, \quad \delta' = \gamma - \frac{1}{4\gamma}(\hat{\alpha}^2 + \hat{\beta}^2 + 2\hat{\alpha}\hat{\beta}\cos\chi) \qquad (4.149)$$

である．(4.148) 式と (4.122) 式を比べると $H(\chi)$ と $H_1(\chi)$ は殆ど同じ形をしていることが分かり，単純計算を繰り返す回数は軽減できる．その計算上で注意すべきは (4.114) 式で導入された δ と (4.149) 式の δ' 等に現れる $\cos\chi$ の係数の符号が異なる点である．

ここで (4.134) 式を導くのと同様の計算を繰り返すことで

$$\left(\frac{\hat{\alpha}\hat{\beta}}{\alpha\beta}\right)^{5/2} \pi^{-3/2} H(\chi) = \frac{e^{-g^2}}{2} \sum_{r,n} \left[\frac{\alpha\beta}{2}(1+\cos\chi)\right]^r \left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right)^n \frac{g^{2r}}{r!}$$

$$\times\{(n+1)S_{r+1/2}^{(n+1)}(g^2) + (1+\cos\chi)g^2 S_{r+3/2}^{(n)}(g^2)\}$$

$$= e^{-g^2} \sum_{p,q,r,l} B_{pqrl}\alpha^p\beta^q g^{2r}\cos^l\chi \qquad (4.150)$$

となる．ここで左辺に係数 2 がないことが (4.134) 式と異なる．この式を (4.106) 式に代入することで $a_{11}^{(1)}$ は

$$a_{11}^{(1)} = \frac{1}{\pi^{3/2}}\sqrt{\frac{kT}{m}} \int d\sigma \int d\boldsymbol{g} e^{-g^2} B_{11rl} g^{2r+1}(1-\cos^l\chi) \qquad (4.151)$$

となる．ここに (4.140) 式，(4.141) 式に基づき積分の実行をすれば

$$a_{11}^{(1)} = d^2\sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \sum_{r,l} B_{11rl}\left\{2 - \frac{1+(-1)^l}{l+1}\right\}(r+1)! \qquad (4.152)$$

となる．

一方 (4.150) 式を展開して $a_{11}^{(1)}$ に関連する項を取り出すと，$a_{11}^{(2)}$ のときの計算と同様に $r=1$, $n=0$ の場合と $r=0$, $n=2$ のみ寄与があり

$$\left(\frac{\hat{\alpha}\hat{\beta}}{\alpha\beta}\right)^{5/2} \pi^{-3/2} H(\chi) = \frac{\alpha\beta}{4}\left[\frac{105}{8} - 2g^2 - 7g^4 + \frac{55}{4}g^2\cos\chi - 5g^4\cos\chi\right.$$

$$\left. + g^6\cos\chi + 2g^4\cos^2\chi\right] \qquad (4.153)$$

となる．(4.150) 式と係数を比較すれば

$$B_{1100} = \frac{105}{32}, \quad B_{1110} - \frac{1}{2}, \quad B_{1120} = -\frac{7}{4},$$

$$B_{1111} = \frac{55}{16}, \quad B_{1121} = -\frac{5}{4}, \quad B_{1131} = \frac{1}{4},$$

$$B_{1122} = \frac{1}{2} \qquad (4.154)$$

となる．

$a_{11}^{(2)}$ の計算と同様に $l=0$ の項の $a_{11}^{(1)}$ への寄与はない．従って

$$a_{11}^{(1)} = \frac{43}{4}d^2\sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \tag{4.155}$$

となる．しかし既に触れた通り $l=1$ の項は $a_{11}^{(2)}$ の寄与と打ち消し合う．つまり (4.154) 式のうち B_{1122} のみが重要であり，その寄与は

$$a_{11,22}^{(1)} = 4d^2\sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \tag{4.156}$$

である．ただし $a_{11,22}^{(1)}$ は (4.147) 式と同様に $a_{11}^{(1)}$ のうち B_{1122} に比例する項を表す．

4.6.5 結果と考察

(4.146) 式と (4.155) 式の和を取っても，(4.147) 式と (4.156) 式の和の何れでも

$$a_{11} = 8d^2\sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \tag{4.157}$$

となる．この式を (4.84) 式に代入し，右辺第 2 項以下を無視すれば (4.91) 式に到達する．こうしてようやく熱伝導率が計算できたことになり，(4.58) 式に代入することで熱流も決まる．また同様の計算によって粘性率も計算できる．その結果 (4.92) 式を (4.85) 式に代入すればストレステンソルが完全に決まることになる．ここで再び，単原子分子の流体では体積粘性率がゼロになることを指摘しておこう．

ストレステンソルの式を (4.14) 式に代入して得られるのが流体力学の基礎方程式であるナビエ・ストークス方程式 (Navier-Stokes equation) に他ならない．このようにボルツマン方程式を用いると流体力学の枠組の中では決まらない粘性率等の輸送係数を分子の属性パラメータで表現することが可能になる．同様に (4.20) にストレステンソルと熱流の式を代入すれば，エネルギー方程式が完全に決まることになる．このように稀薄気体に対する流体力学はボルツマン方程式を用いて導出できる．

本章で用いた a_{11} のみを使う 1 次近似での切断は非常に悪い近似に思えるが，実際には相当良い近似になっている．Burnett は 4 次近似まで計算を進めたが新たに生まれる誤差は 2.5% であることを報告している*7)．最近，金と早川が 7 次近似まで計算を進めたが誤差 2.5% は近似の次数に依存しなかったことを見出している*8)．

チャップマン・エンスコッグ法によって形式的に高次摂動解を求めることは可能である．しかし，チャップマン・エンスコッグ法の高次摂動展開の正当性については大きな疑問が持たれている．最近の研究で少なくとも定常熱伝導問題についてはハード コア分子の数値実験とチャップマン・エンスコッグ法の解

*7) D. Burnett, Proc. Lond. Math. Soc. **40**, 382 (1935).
*8) H.-D. Kim and H. Hayakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1904 (2003).

の一致は定量的に正しいことが確認されている*9)．その一方で 2 次摂動解や 3 次摂動解に時間的に非定常な摂動を加えると爆発することが知られている*10)．そもそも高次摂動解が必要な現象が殆どないばかりか，高階の微分を含む偏微分方程式ではそれだけ高階の境界条件を与える必要があり，その物理的意味ははっきりしない．また 1 次摂動であれば五つのゼロ固有関数が特別な役割を果たすのは自明であるが，高次摂動であれば，それだけを用いた展開は根拠を失う．そのため高次摂動を行う場合は，(収束が遅く膨大な数のモーメントが必要になるが) Grad 展開を用いる方が無難である．何れにしてもチャップマン・エンスコッグ法は漸近展開であり，展開を高次まで集めても解として収束する保障も何もない．

また，ボルツマン方程式の実験的検証は難しい点をコメントしないといけない．本書では，ハードコア系の計算の詳細を紹介したが，もちろん現実の分子はハードコア系と見なすことはできない．従って実験によって定量的検証を行う際には分子モデルの詳細に踏み込む必要がある*11)．

4.7 線形応答理論との関係

前節までの議論はチャップマン・エンスコッグ法による古典的輸送論に従った．しかし 20 世紀半ばに日本を中心として線形不可逆過程の一般論がいわゆる線形応答理論としてまとめられて，全ての輸送係数がカレント関数の時間相関関数を用いて記述できることが認識されるようになった．気体論を用いて求めた η, κ もその例外ではない．そのことを明示するために (4.54) と (4.55) を次のように書き換えてみよう．ここで $n^2 I f^{(0)^{-1}} = -\mathcal{L}$ という線形演算子を用いるとそれぞれ

$$\mathcal{L}\Phi^{(1)} = \left(C^2 - \frac{5}{2}\right)\boldsymbol{w}\cdot\nabla\ln T + 2\widehat{\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}} : \nabla\boldsymbol{u}, \tag{4.158}$$

$$\Phi^{(1)} = \mathcal{L}^{-1}\left\{\left(C^2 - \frac{5}{2}\right)\boldsymbol{w}\cdot\nabla\ln T + 2\widehat{\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}} : \nabla\boldsymbol{u}\right\} \tag{4.159}$$

と書ける．この (4.159) を熱流の式に代入してみる．

$$q_i^{(1)} = \frac{1}{2}m\int d\boldsymbol{v} f^{(0)} w_i w^2 \Phi^{(1)}$$

*9) H.-D. Kim and H. Hayakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1904 (2003), T. H. Nishino and H. Hayakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2655 (2005), M. Fushiki, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 013001 (2005).

*10) A. V. Bobylev, Sov. Phys. Dokl. **27**, 29 (1982), H. Struchtrup and M. Torrihon, Phys. Fluids, **15**, 2668 (2003).

*11) 分子モデルの詳細を考慮した気体論と実験との比較については F. R. W. McCourt, J. J. M. Beenakker, W. E. öhler and I. Kuščer, Nonequilibrium Phenomena in Polyatomic Gases, vol. 1 & 2, Clarendon Press, 1990, 1991 を参照せよ．多くの実例がある．

$$
\begin{aligned}
&= \nabla_j \ln T \int d\boldsymbol{v} f^{(0)} \frac{1}{2} m w^2 w_i \mathcal{L}^{-1} \left\{ \left(C^2 - \frac{5}{2} \right) w_j) \right\} \\
&= -\frac{\nabla_j T}{kT^2} \int d\boldsymbol{v} f^{(0)} \left(\frac{1}{2} m w^2 - \frac{5}{2} kT \right) w_i \\
&\quad \times \mathcal{L}^{-1} \left\{ \left(\frac{1}{2} m w^2 - \frac{5}{2} kT \right) w_j \right\}
\end{aligned} \tag{4.160}
$$

となる．ただし $\int d\boldsymbol{v} C^2 f^{(0)} = 0$ と $\boldsymbol{w} = \sqrt{2kT/m}\boldsymbol{C}$ を用いた．熱伝導率の定義により

$$
\kappa = -\frac{1}{kT^2} \int d\boldsymbol{w} f^{(0)}(\boldsymbol{w}) j_x(\boldsymbol{w}) \mathcal{L}^{-1} j_x(\boldsymbol{w}) \tag{4.161}
$$

と書ける．全く同様の議論をストレステンソルについて行えば

$$
\eta = -\frac{1}{kT} \int d\boldsymbol{w} f^{(0)}(\boldsymbol{w}) p_{xy}(\boldsymbol{w}) \mathcal{L}^{-1} p_{xy}(\boldsymbol{w}) \tag{4.162}
$$

と書き換えられる．ここで

$$
p_{xy} = m w_x w_y, \quad j_x = \left(\frac{1}{2} m w^2 - \frac{5}{2} kT \right) w_x \tag{4.163}
$$

はそれぞれ 1 粒子あたりのストレステンソルの xy 成分と熱流の x 成分である．

更に $\mathcal{L}$ は保存量以外に対して負の固有値を持つことと他の粒子との相関はないことを考慮すると (4.161), (4.162) は

$$
\kappa = \frac{1}{kT^2 V} \int_0^\infty dt \langle J_x(0) J_x(t) \rangle, \tag{4.164}
$$

$$
\eta = \frac{1}{kTV} \int_0^\infty dt \langle \Pi_{xy}(0) \Pi_{xy}(t) \rangle \tag{4.165}
$$

と書ける．ただし V は系の体積，$\langle \cdots \rangle$ は熱平衡状態（マクスウェル-ボルツマン分布を n で割った分布関数）での平均，であり $J_x(t)$, $\Pi_{xy}(t)$ はそれぞれ

$$
J_x(t) \equiv e^{\mathcal{L}t} \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{m w_i^2}{2} - \frac{5}{2} kT \right) w_{x,i}, \tag{4.166}
$$

$$
\Pi_{xy}(t) \equiv e^{\mathcal{L}t} \sum_{i=1}^{N} m w_{x,i} w_{y,i} \tag{4.167}
$$

である．ただしここでの添え字の i は粒子につけたものである．これらの表現はより一般に成立するグリーン (Green)・久保公式の例となっている．実際 (4.164) 式は

$$
\begin{aligned}
\kappa &= \frac{1}{kT^2 V} \int_0^\infty dt \langle J_x(0) J_x(t) \rangle \\
&= \frac{1}{kT^2 N} \int_0^\infty dt \int d\boldsymbol{w} f^{(0)}(\boldsymbol{w}) J_x(0) e^{\mathcal{L}t} J_x(0) \\
&= -\frac{1}{kT^2 N} \int d\boldsymbol{w} f^{(0)}(\boldsymbol{w}) J_x(0) \mathcal{L}^{-1} J_x(0) \\
&= -\frac{1}{kT^2} \int d\boldsymbol{w} f^{(0)}(\boldsymbol{w}) j_x(0) \mathcal{L}^{-1} j_x(0)
\end{aligned} \tag{4.168}
$$

と書けることと相関の独立性より $\langle J_x(0) J_x(t) \rangle = N \langle j_x(0) j_x(t) \rangle$ が成立するこ

とから確かめられる．ただし (4.168) で現れている温度 T は可解条件 (4.42) より非摂動系の温度と一致している．

(4.164), (4.165) 式のように，線形非平衡領域で輸送係数がカレントの時間相関関数で書けることはボルツマン方程式に限らず成り立つ一般的な法則である線形応答理論の一表現である．線形応答理論については 9 章で改めて詳しく論じることにする．

4.8 ボルツマン方程式の導出や有限濃度系へのコメント

本章で用いたボルツマン方程式の直感的導出は 2 章で与えた．しかし本来，古典粒子多体系ではリュウビル方程式から出発して系統的に導出されるべきものである．その導出法は多くの教科書に紹介されており，本書では紹介しないことにするが，ごくかいつまんで要点だけを触れておくことにする．N 粒子系でのリュウビル方程式における分布関数 $\rho(\boldsymbol{q}_t, \boldsymbol{p}_t, t)$ の $N-1$ 粒子分の自由度を積分することで 1 体分布関数を得ることができる．その 1 体分布関数がボルツマン方程式で現れる分布関数である．また衝突積分は二つの粒子の衝突からの寄与を表すので，リュウビル方程式から $N-1$ 粒子の自由度を積分した方程式での衝突項は 2 体分布関数（2 体相関）によって表される．ボルツマンが行ったことを近代的統計力学の言葉で置き換えるならば，衝突の前後で 2 体相関の影響はなくなり，2 体分布関数を 1 体分布関数の積で近似したことに他ならない．しかしその近似は相関を人為的に捨ててしまったことに相当し，H 定理で代表される不可逆性の原因となっている．また相関が衝突の前後で長時間残る場合にはこの近似は正当化できない．実際，一般に非平衡系では流体力学モードとカップルすることで 10 章で紹介する時間相関関数のロングタイムテールが現れる．従って有限濃度の系ではその影響が強く現れることが知られている．

本書では稀薄極限の気体しか扱わないためにボルツマン方程式は結果として正しい方程式となっている．しかし有限の密度を持った気体を扱うと，ボルツマン方程式のちょっとした補正だけで済まない，いろいろな問題が生じてくる [6]~[11], [14]．

歴史的には有限濃度でのハードコア系に対する現象論としてエンスコッグ (Enskog) 理論が 1922 年に提出されている．その理論では衝突の際の排除体積を考慮することと，衝突頻度が粒子の位置相関のために有限濃度で増加することを考慮している．ここでの位置相関は平衡理論によって求められ，非常に高い濃度まで正しく（数値）実験結果を再現できる現象論が知られている．このような相関関数を使うことで，エンスコッグ理論はかなり高濃度まで実験結果を再現できる．

しかし，その一方で輸送係数の密度補正を密度のべき展開をすることで求めていくと，3 次元では密度の 2 乗に比例する項から対数発散が現れ，より高次

ではより強い発散があることが知られるようになった．この問題については密度展開の各次数で最も発散の強い項を集めることで有限の輸送係数が得られることが分かり，一応の解決を見た．しかし 2 次元系では 10 章で紹介するようにロングタイムテール由来の発散が取り除けず，その結果輸送係数はシステムサイズの対数に依存して変化し，無限系での流体力学は存在しないと思われている．

演習問題

4.1　ボルツマン方程式の性質を用いて，$\mathcal{L} = -n^2 I f^{(0)^{-1}}$ の固有値がゼロまたは負に限られることを示せ．

4.2　ヤコビの公式 (4.82) を証明せよ．

4.3　複雑なボルツマン方程式の代わりに簡単な BGK 方程式[*12)]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla f = \frac{f_{eq} - f}{\tau} \tag{4.169}$$

がよく使われる．ここで f_{eq} は局所平衡分布（マクスウェル分布）である．緩和時間 τ が $|\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}|$ に反比例するとして粘性率と熱伝導率を求めよ．また熱伝導率と粘性率の比を求めよ．

*12)　BGK 方程式は P.L. Bhatnagar, E. P. Gross, M. Krook の三人の名前に由来している．BKW(Boltzmann-Krook-Welander) 方程式と呼ぶ場合もある．

第 5 章
不可逆性をもたらすもの

本章では不可逆性をもたらすものについての雑駁な考察を加えた後，重要な概念であるエルゴード性と混合性について簡単な説明を加える．また混合性を持たないが不可逆性を持つカッツ (Kac) のリングモデルを紹介する．更に熱力学を充たす初期条件から発展し熱力学第二法則を充たす力学系で成り立つ Jarzynski 等式について説明する．

5.1 不可逆性についての考察

今まで数章にわたってボルツマン方程式のやや詳細まで踏み込んで議論してきたが，また非平衡物理の本筋に戻りたい．ボルツマン方程式は歴史的に意味があるばかりでなく，信頼度の高い優れたモデルであるが，様々な仮定に基づいており，その適用範囲には限界がある．より仮定の少ない立場から不可逆性について論じたい．

不可逆であることをもたらす最も本質的かつ大事なことは常に何らかの意味で自由の逓減，粗視化といったものが関わってくる．自由落下を考えてみれば分かる通り，一自由度の力学系は時間反転対称である．一方，統計力学で扱う対象の殆どは大自由度系であり，多くの場合は「系」と「環境」に分かれ，その間に「熱」のやりとりがある．もっとも「熱」という用語は力学の用語ではなく熱力学によって導入された用語であり,「熱」があれば不可逆というのはボルツマンの本来の目的である力学的に不可逆性を導くためには何も言っていないのに等しい．

一方，観測問題も不可逆性の起源と切り離して論じることはできない．例えば実験では，一個または少数のマーカー粒子の動きを観測するのが普通であり，その際に他の粒子の自由度は陽に扱わない．そのため他の粒子の自由度が「環境」として扱われ，その履歴を問わないことが普通である．環境粒子を完全に観測していない時点で情報の粗視化があり，環境とマーカー粒子の相互作用に

よってマーカー粒子の速度に比例した摩擦が生じ，そのことが不可逆性をもたらすことは容易に想像がつくであろう．

また少数自由度系の観測に際しても往々にして「情報の粗視化」が生じる．それは分解能に限界があるためである．例えばリュウビルの定理によって $\Delta\Gamma_t = \Delta\Gamma_0$ という「位相体積の保存」が保証されていても，その力学系が不安定であり軌道拡大率が正であれば，体積を保存しながら複雑な形状に変形する（図 5.1）．より正確に言えば初期条件の異なる近接した軌道の差異が時間と共に指数関数的に増大する．これを「軌道不安定性」を持つという．軌道不安定性を持った系では位相空間の中での軌道が複雑に変化し，位相空間上を稠密に覆うようになると期待できるだろう．一方，不確定性原理や統計力学の状態数の計算で用いた格子のカットオフを持ち出すまでもなく，実際の観測には最小スケールがつきものである．その場合には古典的なリュウビルの定理とカットオフの存在が抵触する．通常の情報処理では，カットオフスケールの格子の一部を被覆したものは全部被覆したとしてデジタル化をする．そうすればより複雑な形状を取れば取る程，被覆する格子は多くなり，粗視化された位相体積は拡大する（図 5.2）．

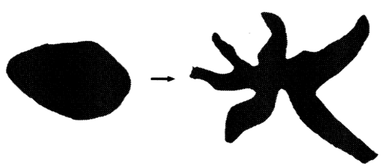


図 5.1　位相体積の時間発展．

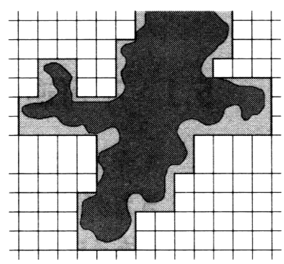


図 5.2　位相体積の粗視化（デジタル化）．

ここで古典系でのボルツマンのエントロピーが位相体積 $\Delta\Gamma_t$ によって

$$S(t) = k \ln \frac{\Delta\Gamma_t}{(2\pi\hbar)^{6N}} \tag{5.1}$$

で与えられることを思い出せば，「軌道不安定性＋分解能の限界 $\Rightarrow$ エントロピーの増大」という図式を描くことができる．

また，力学では任意に与えることができる初期条件の設定をどうするかということが不可逆性を理解する上で重要になる．ニュートン力学を思い出すと，粒子の初期位置と初速を与えないと問題は解けない．一方，アボガドロ数個の分子に初期条件を与える場合の数は膨大であり，現実に初期条件を完全に制御した形で与えることはできない．逆に言えば，ごく特殊な初期条件を選べばロシュミットが指摘した通りエントロピーが減ることもある．しかし，もっともらしい初期分布を選んだ上で外的に操作することで熱力学的性質を回復させることができる．

5.2 エルゴード仮説と混合性

さてここでもう少し詳しく統計力学の成立条件を述べてみよう．ここで成立条件としているのは，時間平均と集団平均の同等性及び等重率の原理である．実際，時間平均と集団平均の同等性及び等重率の原理を基にしてミクロカノニカル集団が導かれ，そこからカノニカル集団，グランドカノニカル集団を導くのは容易である．とは言っても本書の性格上専門家向けの記述ではなく，必要最小限な記述に留め，混合性とエルゴード性に焦点を当てる[15]．本書では，簡単のために古典系のみを議論する．

その準備として今までの記法をミクロカノニカル分布に便利なように書き換えておこう．まず位相体積要素 $d\Gamma = d\boldsymbol{q}d\boldsymbol{p}$ をエネルギーを使って書き換えてみる．ハミルトニアンを H とし $H = E$ と $H = E + \Delta E$ の間に成り立つ公式

$$\Delta E = |\nabla H|\Delta\nu \tag{5.2}$$

を用いるとエネルギー面の勾配方向への距離 $\Delta\nu$ に対して $\Delta\nu = \Delta E/|\nabla H|$ が成り立ち，$\Delta\Gamma = \Delta S_E \Delta\nu = \Delta S_E \Delta E/|\nabla H|$ となる．ただし ΔS_E は等エネルギー面での面要素である．従って $H = E$ での等エネルギー面でのみ測度が有限であるミクロカノニカル分布では物理量 A の平均を $\langle A\rangle$ で表したとき

$$\langle A\rangle \equiv \int d\mu(E)A \equiv \int_{H=E} \frac{dS_E}{|\nabla H|}A \tag{5.3}$$

となる．今後しばしば

$$d\mu(E) = \frac{dS_E}{|\nabla H|}, \quad \mu(E) = \int_{H=E} \frac{dS_E}{|\nabla H|} \tag{5.4}$$

という記号を用いる．

3 章で触れた通り，ボルツマンはエルゴード仮説に基づき長時間平均とアンサンブル平均の相等性を証明しようとした．任意の統計量 A の長時間平均を $\bar{A}$，アンサンブル平均を $\langle A\rangle$ と表したとき

$$\langle A\rangle = \overline{\langle A\rangle} = \langle \bar{A}\rangle = \bar{A} \tag{5.5}$$

という式の相等性が示されれば物理量の長時間平均が統計集団のアンサンブル平均と等しくなり，統計力学の手法が有効であることを保証する．このうちアンサンブルの定常性を仮定すれば，最初の等式は自明である．また平均順序の交換も通常の物理系では許されるであろう．問題は第 3 の等式である．ボルツマンはその成立のためにエルゴード仮説「等エネルギー面上の軌道は面上を全て被覆するように運動し，その軌道は 1 本しか存在しない」を導入した．このエルゴード仮説を導入すると，運動毎に初期点が異なるだけなので長時間平均が一定となり，そのアンサンブル平均を取っても値が同じになることが保証される．しかし直感的に分かるように 1 本の曲線で面を被覆するのは無理である．また全く同じ軌道に従って運動しなくても，軌道が等エネルギー上の任意の点

にいくらでも接近でき，稠密に等エネルギー面を埋め尽くせば，長時間平均は存在し，更にそのアンサンブル平均を取っても値が変わらないだろう．そのような仮説を準エルゴード仮説と呼び，現在では狭義のエルゴード仮説の代わりに普通に用いられる仮説になっている*1)．本書では準エルゴード仮説に基づきアンサンブル平均と長時間平均が等しい系を「エルゴード性」を持つ系と呼ぶことにする．

既に 3 章で示した通りリュウビル方程式に従う古典系ではアンサンブル密度 ρ がハミルトニアン H のみの関数である場合には ρ がラグランジェ的な意味で不変，すなわち

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \tag{5.6}$$

を充たす．このことは初期エネルギー H を与えた際に $\rho = \rho(H)$ は不変であることを意味する．特に一つのエネルギー面で ρ が一定で，それ以外はゼロである場合にはミクロカノニカル分布を実現する．後述のようにエルゴード性が成り立てば等エネルギー面上の不変アンサンブルはミクロカノニカルアンサンブルに限られることも知られている．このようにエルゴード性を持つことと統計力学が成立することは深く関わっている．

しかしエルゴード性だけでは統計力学は成立しない．実際一つの調和振動子を考えてみると，その解軌道は位相空間で楕円を描く．言うまでもなく等エネルギー面上の長時間平均とエネルギー面上の楕円軌道での平均は等しくエルゴード的である．しかし物理量は同じ解軌道を描くためにある物理量が任意の初期条件から出発しても振動を繰り返すのみで一向に熱平衡状態に接近せず統計力学は成り立たない．熱平衡状態への漸近性は，調和振動子に限らずカオティックな力学系でもリュウビル方程式に従う古典力学系では一般に所持していない．このことは 3 章で紹介したように一般にエントロピーの増加がなかったことから分かるだろう．従って熱平衡状態を初期条件とするより現在のところ他に手がない．その一方で，一旦リュウビル方程式に従うという条件を切り離して考えて，熱平衡に近づくことを保証する条件を考えると，エルゴード性より強い条件が必要であることが分かる．

エルゴード性を拡張し，統計力学の成立と関わってくる条件の中で最も標準的なものは混合性の条件である．混合性の条件とは任意の関数 $f(\Gamma_t, t), g(\Gamma_t, t)$ に対して

$$\Delta_t(f,g) \equiv \langle f(\Gamma_t,t)g(\Gamma_t,t)\rangle - \langle f(\Gamma_t,t)\rangle\langle g(\Gamma_t,t)\rangle \tag{5.7}$$

を導入したとき

$$\lim_{t\to\infty} \Delta_t(f,g) = 0 \tag{5.8}$$

---

*1) 実際に証明するのは容易ではなく，トーラスにおける証明がよく知られているが，一般の系に対する証明は存在しない．

が成立することを指す．ただし $\Gamma_t = (\boldsymbol{q}_t, \boldsymbol{p}_t)$ は全粒子の位相空間上の点であり，$\langle f \rangle = \int f\rho d\Gamma_t$ はアンサンブル平均である．

混合性がエルゴード性を保証していることを示すには次のバーコフ (Birkhoff) の定理を使う*2)．

> **定理 3**（**バーコフの定理**） 殆ど全ての位相点 Γ_t について長時間平均が存在し，それが等エネルギー面のミクロカノニカル平均に等しい（エルゴード性を持つ）ことと測度論的不可分性，すなわちエネルギー E で規定される等エネルギー面 $\mu(E)$ には時間発展に不変な真部分空間は存在しない，は等価である．

（証明） まず測度論的不可分性を持てばエルゴード性を持つことを示そう．その対偶はエルゴード性を持たなければ測度論的に可分であることになる．エルゴード性がなく長時間平均が二つあるとすると $\mu(E) = \mu_1 \cup \mu_2$ を充たす二つの不変部分集合 μ_1, μ_2 に対し，μ_1 から出発するものは $\bar{\rho} > \alpha$, μ_2 から出発する場合は $\bar{\rho} < \alpha$ となるある定数 α が存在するはずである．ただし $\bar{\rho}$ は分布関数 ρ の長時間平均である．ここで，ある初期時刻に Γ_t が μ_1 に存在したとしたとする．時間発展を表す行列 U_t を用いて $\Gamma_t = U_t\Gamma_0$ を考える．不変部分集合の定義から Γ_t は μ_1 に存在し続けることになる．同様に Γ_t が μ_2 に存在したら μ_2 に存在し続けることになり，等エネルギー面 $\mu(E)$ が二つの面 μ_1, μ_2 に完全に分割され，測度論的不可分性と矛盾する．

逆にエルゴード性が成立する場合にはある物理量 A に対して

$$\bar{A}(\Gamma_t) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T A(\Gamma_t)dt = \frac{\int_{H=E} A(\Gamma)d\mu(E)}{\mu(E)} \tag{5.9}$$

が成り立つ．ここで A を特性関数

$$A = A_R = \begin{cases} 1 & (\Gamma \in R) \\ 0 & (\Gamma \notin R) \end{cases} \tag{5.10}$$

とすると (5.9) 式の右辺は $\mu(R)/\mu(E)$ と書ける．ただし $\mu(R)$ は $H = E$ の面の中の真部分集合 R の測度である．一方 (5.9) 式の左辺は

$$\bar{A}_R = A_R \frac{1}{T}\int_0^T dt = 1 \tag{5.11}$$

なので $\mu(R) = \mu(E)$ が成り立つ．よって不変領域 R はエルゴード面全域と一致し，真部分集合は存在しない．(証明終)

バーコフの定理によってエルゴード性を測度論的不可分性に読み換えることができた．従って混合性の条件から測度論的不可分性がいえることを示せば混合性を持つ系がエルゴード性を持つことになる．$d\mu = dS_E/|\nabla H|$ であること

*2) 誤解がないようにコメントするがバーコフの定理は定理の内容から明らかな通りエルゴード性を持つということを測度論的不可分性を持つということに言い換えたに過ぎない．混合性の議論のために後者の表現が便利であるためにここで紹介する．

を思い出すと，平衡状態で $H = E$ の超平面上の部分集合 R の位相点が実現する確率 $P(R)$ は $\mu(R)/\mu(E)$ に等しい．

ここで「初期に，系が領域 A に一様に分布していたとすると $t \to \infty$ に任意の部分領域 B にある確率 $P(B)$ は初期の A に依らずに $\mu(B)/\mu(E)$ となる」ことを示すことができる．この証明のために領域 A, B にそれぞれ特性関数

$$\chi_A(\Gamma) = \begin{cases} 1 & (\Gamma \in A) \\ 0 & (\Gamma \notin A) \end{cases} \tag{5.12}$$

及び

$$\chi_B(\Gamma) = \begin{cases} 1 & (\Gamma \in B) \\ 0 & (\Gamma \notin B) \end{cases} \tag{5.13}$$

を用いると混合性の条件 (5.8) は

$$\lim_{t\to\infty} P(A_t \cap B) = P(A)P(B) \tag{5.14}$$

となる．よって

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\mu(A_t \cap B)}{\mu(E)} = \frac{\mu(A)\mu(B)}{\mu(E)^2}. \tag{5.15}$$

すなわち

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\mu(A_t \cap B)}{\mu(A)} = \frac{\mu(B)}{\mu(E)} \tag{5.16}$$

となり，初期条件に依存しない結果を得る．(証明終)

ここで $B = A$ としてみると (5.15) 式は

$$\lim_{t\to\infty} P(A_t \cap A) = P(A)^2 \tag{5.17}$$

となる．A_t が不変部分集合であれば $A_t \cap A = A$ なので

$$P(A)^2 = P(A) \tag{5.18}$$

が成り立ち，$P(A) = 0$ あるいは 1 しかあり得ない．従って不変部分集合は等エネルギー面全体か零集合となる．

このようにして測度論的不可分性が成り立つことが示されたので，混合性を持つ系はエルゴード的であるといえる．従って混合性を仮定すれば，時間と共にエントロピーが増加し，統計的平衡状態に漸近していく．系が混合性を持つことは 9 章に示すように線形応答理論を構築する上でも仮定されている．しかし，リュウビル方程式が厳密に成り立つ系では混合性がない点と，それに関連して線形応答理論は不可逆性を予め理論の中に採り入れた理論になっている点には注意しなければならない．

5.3 カッツのリングモデル

前節で混合性を持つことがエルゴード性を保証することを示した．従って混

合性の存在を示すことは統計力学の成立や不可逆性の起源を語るのにほぼ十分である．しかし必要条件ではないことは強調しなければならない．

1976 年に数学者のカッツ (Kac) は時間反転対称性がある，カオスのない完全可積分な有限多体力学系を導入した*3)．このモデルは今までナイーブな議論で仮定されてきた，有限多体系で，混合性等を持たず，時間反転対称な発展ルールを持ちながら，エントロピーが増える（場合が多い）モデルとなっている．更に有限力学系であるためにポアンカレの再帰時間も明確に存在する．以下で簡単にルールを紹介しよう．

図 5.3 がカッツのリングモデルの概略である．このモデルは円周上で 2 種類のボールを隣に回し，マーカーのついた人がボールの色を変えるだけの単純なルールに基づく．実際に計算してみれば分かる通り 2 種類の個数の差は，一見減っていくかのように思える（これは各自確認のこと）．このモデルは次の自明な性質を持つ．(i) 時間反転対称性：左回りを右回りに変えてもダイナミックスは変わらない．(ii) 有限の再帰時間：$2N$ ステップで元の状態に戻る（各マーカーを 2 回通過するため）．奇数のマーカーがある系では N ステップ後に完全に色が反転した状態になるし，偶数のマーカーがある系では元の状態に戻る．従って可逆な力学系でありながら，色の数の差が徐々になくなっていくという意味で不可逆な混合が進むという方程式の問題をより簡単な形で示すことができる．

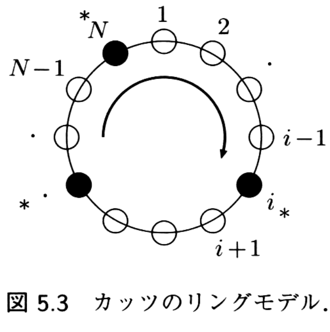
実際に，このモデルの数学的性質を調べてみよう．2 種類の変数

$$\eta_i(t) = \begin{cases} 1 & (\text{時刻 } t \text{ に } i \text{ サイトが黒}) \\ -1 & (\text{時刻 } t \text{ に } i \text{ サイトが白}) \end{cases}, \tag{5.19}$$

$$\epsilon_i = \begin{cases} 1 & (i \text{ がマーカーでない}) \\ -1 & (i \text{ がマーカーである}) \end{cases} \tag{5.20}$$

を導入する．また秩序変数として

$$\Delta(t) \equiv \sum_{i=1}^{N} \eta_i(t) = B(t) - W(t) \tag{5.21}$$



- 白と黒両方の球を持った N 人で輪を作る
- はじめのステップで白か黒のどちらか片方の球を左隣の人に送り，次のステップから右隣からきた球を左隣に渡す
- マーカー（*印）のついた人は回ってきた球の色とは違う色の球を左隣の人に渡す

図 5.3　カッツのリングモデル．

*3)　M. Kac, Probability and Related Topics in the Physical Sciences (Interscience Pub., 1959). 本書の説明は文献 [11], [16] に依っている．

を用いる．ただし $B(t), W(t)$ はそれぞれ時刻 t での黒球，白球の数である．

このモデルの時間発展は

$$\eta_{i+1}(t+1) = \epsilon_i \eta_i(t) \tag{5.22}$$

である．従って漸化式を解けば

$$\begin{aligned}\eta_i(t) &= \epsilon_{i-1}\eta_{i-1}(t-1) = \epsilon_{i-1}\epsilon_{i-2}\eta_{i-2}(t-2) \\ &= \cdots = \epsilon_{i-1}\epsilon_{i-2}\cdots\epsilon_{i-t}\eta_{i-t}(0)\end{aligned} \tag{5.23}$$

となる．よって

$$\Delta(t) = \sum_i \epsilon_{i-1}\epsilon_{i-2}\cdots\epsilon_{i-t}\eta_{i-t}(0) \tag{5.24}$$

という関係式がある．このようにこのモデルは可解である上に $\Delta(2N) = \Delta(0)$ を充たす．

ここで統計処理をしてみよう．アンサンブル平均を $\langle\cdot\rangle$ で表すと

$$\langle \Delta(t) \rangle = \sum_i \langle \epsilon_{i-1}\epsilon_{i-2}\cdots\epsilon_{i-t} \rangle \eta_{i-t}(0) \tag{5.25}$$

となる．ここで時間発展に特別な始点がないことを考えると $\epsilon_{i-1}\epsilon_{i-2}\cdots\epsilon_{i-t} = \epsilon_1\epsilon_2\cdots\epsilon_t$ と考えてよい．そうすると平均は初期値に対するものだけになり

$$\langle \Delta(t) \rangle = \langle \epsilon_1\epsilon_2\cdots\epsilon_t \rangle \Delta(0) \tag{5.26}$$

となる．ここで $\Delta(0) = \sum_{i=1}^{N} \eta_i(0)$ である．

ここで $t < N$ のとき，マーカーを j 回通過する確率 P_j とし，

$$\mu \equiv \frac{\text{マーカーの数}}{N\ \text{人}} < \frac{1}{2} \tag{5.27}$$

とするとこの発展ルールから P_j は 2 項分布に従うはずである．すなわち

$$P_j = \frac{t!}{j!(t-j)!}\mu^j(1-\mu)^{t-j}. \tag{5.28}$$

ここで j 個のマーカーがあるときに $\epsilon_1\epsilon_2\cdots\epsilon_t = (-1)^j$ となることを思い出すと

$$\langle \epsilon_1\epsilon_2\cdots\epsilon_t \rangle = \sum_j \frac{t!}{j!(t-j)!}\mu^j(1-\mu)^{t-j}(-1)^j = (1-2\mu)^t \tag{5.29}$$

となる．よって

$$\langle \Delta(t) \rangle = (1-2\mu)^t \Delta(0) \tag{5.30}$$

という関係式を得る．ここで $0 < \mu < 1/2$ とすれば $\Delta(t)$ は単調減少であり，$t = N$：完全に初期状態の色と同じか反転させた状態となる．また $t > N$ では，$t = N + s$ とおくと

$$\begin{aligned}\langle \epsilon_1\epsilon_2\cdots\epsilon_{N+s} \rangle &= \langle \epsilon_{N+s+1}\epsilon_{N+s+2}\cdots\epsilon_{2N} \rangle \\ &= \langle \epsilon_1\epsilon_2\cdots\epsilon_{N-s} \rangle \\ &= \langle \epsilon_{N+s+1}\epsilon_{N+s+2}\cdots\epsilon_{2N-t} \rangle\end{aligned} \tag{5.31}$$

となり，結局

$$\langle \Delta(t) \rangle = (1-2\mu)^{2N-t}\Delta(0) \tag{5.32}$$

が成立する．このように $\langle \Delta(t) \rangle$ は単調増加に転ずる．また

$$\langle \Delta(t) \rangle \to \Delta(0) \qquad (t \to 2N) \tag{5.33}$$

が成り立つ．このように再帰時間の半分までは統計的な意味でエントロピーが増え，混合が進むが，残り半分ではむしろ偏析 (demixing) が生じる．一方，$t < N$ でも $\Delta(0) = 0$ ならば，必ず逆混合が起こる．このことからも初期状態の選び方が非常に大事であることが分かる．

5.4 微小系の熱力学と Jarzynski 等式

1997 年に Jarzynski は非平衡仕事とヘルムホルツの自由エネルギーの間に成立する一つの恒等式を発見した．この恒等式は一般に Jarzynski 等式と呼ばれ*4)，熱力学の第二法則を理解する上でも重要な鍵となるかもしれないと思われている．彼の仕事を簡単に紹介するために彼の論文に沿ってその内容を紹介していこう．

既に見たようにエントロピーの増える不可逆過程を統計力学的考察によって議論するのは容易ではない．そのことを考える上でヒントになるのが以下に示す Jarzynski 等式*5)である．

定理 4（Jarzynski 等式） 任意の操作に対して系にされる仕事 W と操作の間のヘルムホルツの自由エネルギー変化 ΔF の間に

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = e^{-\beta \Delta F} \tag{5.34}$$

で表される恒等式が存在する．ただし $\langle A \rangle$ は A のアンサンブル平均，$\beta = 1/kT$ は初期の逆温度である．

この等式は操作速度に依存しない等式であることが大きな特徴になっている．(5.34) 式が成立すると Jensen の不等式 $\langle e^{-\beta W} \rangle \geq e^{-\beta \langle W \rangle}$ より $\langle W \rangle \geq \Delta F$ という熱力学第二法則 (1.6) が導かれる．

ここで Jensen の不等式『任意の実数 x に対して $\langle e^x \rangle \geq e^{\langle x \rangle}$ が成立』を証明しておく．関数 $y = e^x$ は 2 階微分が $y'' = e^x > 0$ なので下に凸の関数である．これより任意の定数 $a \leq b$, $p_1 + p_2 = 1$ を充たす正またはゼロの p_1, p_2 に対して

*4) 本人は非平衡仕事定理と呼んでいる．

*5) C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690(1997). ここでの証明は様々な批判に答える形で改めて書かれた論文である C. Jarzynski, J. Stat. Mech.: Theor. Exp. (2004) P09005 に従う．

$$p_1 e^a + p_2 e^b > \exp[p_1 a + p_2 b] \tag{5.35}$$

が成り立つ．数学的帰納法により $k-1$ まで成立していたとする．$p'_i \equiv p_i/(1-p_k)$ に対して

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{k} p_i \exp(x_i) &= p_k \exp(x_k) + (1-p_k)\sum_{i=1}^{k-1} p'_i \exp(x_i) \\ &\geq p_k \exp(x_k) + (1-p_k)\exp\left(\sum_{i=1}^{k-1} p'_i x_i\right) \\ &\geq \exp\left(p_k x_k + (1-p_k)\sum_{i=1}^{k-1} p'_i x_i\right) \\ &= \exp\left(\sum_{i=1}^{k} p_i x_i\right)\end{aligned} \tag{5.36}$$

が成立する．ここで用いた p_i を統計重率として $k \to \infty$ とすれば，Jensen の不等式は証明されたことになる．(証明終)

Jensen の不等式を用いると

$$e^{-\beta\Delta F} = \langle e^{-\beta W}\rangle \geq \exp[-\beta\langle W\rangle] \quad \Rightarrow \quad \langle W\rangle \geq \Delta F \tag{5.37}$$

が成立する．この式は熱力学第二法則の一表現 (1.6) 式に他ならない．

Jarzynski 等式の証明のために使う記号の説明をしよう．$\boldsymbol{z} = (\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ は考えている系の位相空間上の点であり，パラメータ λ $(0 \leq \lambda \leq 1)$ で特徴づけられる経路に依存する系のハミルトニアンを H_λ とする．また t は通常の時間で $d\lambda = \dot{\lambda} dt$ という関係がある．

今，$\boldsymbol{y}$ を熱浴中での相空間の点とする．また全系（＝系＋熱浴）を孤立系として $\mathcal{H}(\boldsymbol{y})$ を熱浴のハミルトニアン，$\Gamma \equiv (\boldsymbol{z}; \boldsymbol{y})$ に対して $H_\lambda^{tot}(\Gamma)$ を全系のハミルトニアンとする．従って

$$H_\lambda^{tot}(\Gamma) = H_\lambda(\boldsymbol{z}) + \mathcal{H}(\boldsymbol{y}) + h_{int}(\boldsymbol{z}; \boldsymbol{y}) \tag{5.38}$$

と書ける．ただし $h_{int}(\boldsymbol{z}; \boldsymbol{y})$ は熱浴と系の相互作用ハミルトニアンとする．また Y_λ を $H_\lambda^{tot}(\Gamma)$ に対する分配関数

$$Y_\lambda = \int d\Gamma \exp[-\beta H_\lambda^{tot}(\Gamma)] \tag{5.39}$$

としよう．ただし $d\Gamma = d\boldsymbol{z} d\boldsymbol{y}$ である．また初期状態では全系の実現確率が

$$P(\Gamma_A) = e^{-\beta H_A^{tot}(\Gamma_A)}/Y_A \tag{5.40}$$

に従うとする．ただし $\beta = 1/kT$ は初期の逆温度である．

時刻 $t = 0$ において $\lambda = A$ で指定された初期状態から時刻 $t = \tau$, $\lambda = B$ の状態まで時間発展を考えよう．系の内部エネルギーの変化は

$$H_B(\boldsymbol{z}_\tau) - H_A(\boldsymbol{z}_0) = \int_0^\tau dt \left[\dot{\lambda}\frac{\partial H_\lambda(\boldsymbol{z}_t)}{\partial \lambda} + \dot{\boldsymbol{z}}\frac{\partial H_\lambda(\boldsymbol{z}_t)}{\partial \boldsymbol{z}}\right] \tag{5.41}$$

となる．ここで系にする仕事は

$$W \equiv \int_0^\tau dt\dot{\lambda}\frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda}(\boldsymbol{z}_t) \tag{5.42}$$

と考えてきたので，系が吸収する熱を

$$Q \equiv \int_0^\tau dt\dot{\boldsymbol{z}}\frac{\partial H_\lambda}{\partial \boldsymbol{z}}(\boldsymbol{z}_t) \tag{5.43}$$

とすると (5.41) 式は熱力学第一法則に他ならない．ここで注意すべきは部分系の力学操作だけで熱と仕事を定義していることである．

Jarzynski 等式の証明は以下の通りである．熱浴の位相点 $\boldsymbol{y}$，全系での相空間上の位相点を $\Gamma = (\boldsymbol{z}; \boldsymbol{y})$ で表すと，エネルギー変化は

$$\begin{aligned} H_B^{tot}(\Gamma_\tau) - H_A^{tot}(\Gamma_0) &= \int_0^\tau dt\frac{d}{dt}H_\lambda^{tot}(\Gamma_t) \\ &= \int_0^\tau dt\dot{\lambda}\frac{\partial H_\lambda^{tot}}{\partial \lambda}(\Gamma_t) \\ &= \int_0^\tau dt\dot{\lambda}\frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda}(\Gamma_t) = W \end{aligned} \tag{5.44}$$

となる．ここで全系の位相点 $\Gamma = (\boldsymbol{z}; \boldsymbol{y})$ を用いて，全系が正準方程式 $\dot{\boldsymbol{q}} = \partial_{\boldsymbol{p}} H_\lambda^{tot}$，$\dot{\boldsymbol{p}} = -\partial_{\boldsymbol{q}} H_\lambda^{tot}$ に従うことを思い出し，1 行目から 2 行目では $\dot{\Gamma}_t \cdot \partial_{\Gamma_t} H_\lambda^{tot} = \dot{\boldsymbol{q}} \cdot \partial_{\boldsymbol{q}} H_\lambda^{tot} + \dot{\boldsymbol{p}} \cdot \partial_{\boldsymbol{p}} H_\lambda^{tot} = 0$ を用いた．また 2 行目から 3 行目からは (5.38) 式を見るまでもなく H_λ^{tot} のうち系の操作パラメータ λ に依存するのは系のハミルトニアン H_λ のみであることを用いた．このように系に作用した仕事はマクロな全系のハミルトニアン変化に等しい．

今までは単一の熱力学過程を考えてきたが，実際には経路を指定しても無数の初期条件が可能であり，それらの平均が観測量の期待値と関係してくる．初期条件は (5.40) 式に従うと考えてよい．初期条件に応じて仕事そのものは (5.42) 式でユニークに決まるので，n 番目の過程での仕事を W_n として $e^{-\beta W}$ の平均を

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_{n=1}^N e^{-\beta W_n} \tag{5.45}$$

で定義する．

ここで初期条件の依存性を明示するために初期状態 Γ_0 から始まる仕事を $\widetilde{W}(\Gamma_0)$ と記す．もちろん仕事量そのものは (5.42) 式あるいは (5.43) 式によって与えられる．よって

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\Gamma_0 P(\Gamma_0)\exp[-\beta\widetilde{W}(\Gamma_0)] \tag{5.46}$$

である．全系が孤立系であることから初期条件 (5.40) 式と仕事に対する (5.44) 式を組み合わせると

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\Gamma_0 \frac{1}{Y_A}\exp[-\beta H_B^{tot}(\Gamma(\tau;\Gamma_0))] \tag{5.47}$$

となる．ここで $\Gamma(\tau;\Gamma_0)$ は初期状態 Γ_0 から出発した時刻 τ でのマクロ状態 Γ

であることを明記している．時間発展が決定論的であることから Γ_0 と Γ_τ の間に 1:1 の対応があるので積分の変換

$$\int d\Gamma_0 \cdots = \int d\Gamma_\tau \left|\frac{\partial \Gamma_\tau}{\partial \Gamma_0}\right|^{-1} \cdots \tag{5.48}$$

が成り立つ．ここで $|\partial\Gamma_\tau/\partial\Gamma_0|$ はヤコビアンである．リュウビルの定理 $d\Gamma_\tau = d\Gamma_0$ に従って，(5.47) 式を書き直すと

$$\langle e^{-\beta W}\rangle = \int d\Gamma_\tau \frac{1}{Y_A} \exp[-\beta H_B^{tot}(\Gamma_\tau)] = \frac{Y_B}{Y_A}. \tag{5.49}$$

このように仕事の確率分布が経路に依存しても $\langle e^{-\beta W}\rangle$ は経路に依存しない．

今のところ近似はどこにも使われていない．熱浴が十分大きく h_{int} が無視できるときには $Y_B/Y_A \simeq Z_B/Z_A = \exp[-\beta\Delta F]$ とできる．一般に h_{int} が小さくないときにはもう少し注意深い取り扱いが必要である．その場合の系の平衡分布は

$$\begin{aligned} P_s(\boldsymbol{z}) &\propto \exp[-\beta H_\lambda(\boldsymbol{z})] \int d\boldsymbol{y} \exp[-\beta(\mathcal{H}(\boldsymbol{y}) + h_{int}(\boldsymbol{z};\boldsymbol{y}))] \\ &\propto \exp[-\beta H^*(\boldsymbol{z};\lambda)] \end{aligned} \tag{5.50}$$

に従うだろう．ただし

$$H^*(\boldsymbol{z};\lambda) \equiv H_\lambda(\boldsymbol{z}) - \beta^{-1} \ln \frac{\int d\boldsymbol{y} \exp[-\beta[\mathcal{H}(\boldsymbol{y}) + h_{int}(\boldsymbol{z};\boldsymbol{y})]]}{\int d\boldsymbol{y} \exp[-\beta\mathcal{H}(\boldsymbol{y})]} \tag{5.51}$$

である．(5.50) 式に対応した分配関数は

$$Z_\lambda = \int d\boldsymbol{z} \exp[-\beta H^*(\boldsymbol{z};\lambda)] \tag{5.52}$$

であり，全系の分配関数は

$$Y_\lambda = Z_\lambda \int d\boldsymbol{y} \exp[-\beta\mathcal{H}(\boldsymbol{y})] \tag{5.53}$$

となる．(5.53) 式の右辺の積分は λ に依存しないので

$$\frac{Y_B}{Y_A} = \frac{Z_B}{Z_A} \tag{5.54}$$

が導かれる．ここまでの導出過程で何の近似も用いていないことに注意されたい．

改めてヘルムホルツの自由エネルギーの変化が $\Delta F = -\beta^{-1}\ln(Z_B/Z_A)$ であることを思い出し (5.49) 式と組み合わせると

$$\langle e^{-\beta W}\rangle = \frac{Y_B}{Y_A} = \frac{Z_B}{Z_A} = e^{-\beta\Delta F} \tag{5.55}$$

となる．このように任意の結合の強さで Jarzynski 等式が成立することが示された．

尚，$H^*(\boldsymbol{z};\lambda) = H_\lambda$ と見なせるときに Jarzynski 等式は，可逆準静過程では各瞬間の値がカノニカル平均で置き換えられ

$$\Delta F = W = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda \tag{5.56}$$

に帰着する．一方，非常に速いプロセスでは，カノニカル平均は始点での平均と考えられるので

$$\Delta F = -\beta^{-1} \ln\langle e^{-\beta \Delta H}\rangle_{\lambda=0} \to e^{-\beta\Delta F} = \langle e^{-\beta W}\rangle_{\lambda=0} \tag{5.57}$$

となり，$W = H_1 - H_0 = \Delta H$ が成立する．

Jarzynski 等式は，適用範囲に強い制約がある．kT より大きなゆらぎを考えると $\exp(-\beta W)$ は $W < \langle W\rangle$ の仕事によって決まる．そういう W は稀なので $\langle e^{-\beta W}\rangle$ を決める際に極めて多数のアンサンブルが必要になる．従ってゆらぎが温度ゆらぎに比べて大きすぎない系を考える必要がある．つまり温度ゆらぎを無視できるマクロな系には実質上適用できないことになる．実際，実験はメソ系（ナノスケールの分子モーター等）で行われている[*6)]．

もう一つの注意点は等温サイクルを考えたときに浮かび上がる．等温サイクルでは始点と終点が同じなので $\Delta F = 0$ である．従って

$$\langle \exp[-\beta W]\rangle = 1 \tag{5.58}$$

となる．準静的に動かせば常に $\langle W\rangle = 0$ とできるので何の問題もないが，Jarzynski 等式は操作の速さに依存しない．従って (5.58) の意味するところは，速い操作に対しては $W > 0$ と $W < 0$ が必要であり，更に指数関数の符号を考えると時折大きな負の W（系がする仕事）が必要になる．そうすると，このサイクルでは系の仕事が取り出せる極めて不思議な式が成立することになる．しかし，既に触れた通り $W < 0$ となるのは極めて稀なことであり，実質的にそこから仕事を取り出すことはできない．このようにメソ系では熱力学と相反する稀なイベントが起こり得ることは 8 章でのゆらぎの定理でもお目にかかることだろう．

(5.55) 式は数学的な恒等式であるが，量子効果が無視できるという仮定はよしとしても全系が完全な孤立系という状況が実現するかと問われれば疑問であると答えざるを得ない．もちろんここで考えている全系と外の系との相互作用は極めて弱いという仮定が妥当な状況はいくらでも作ることは可能であるが，その摂動効果による軌道変化は長時間では無視できなくなる．従ってリュウビルの定理が適用できるかどうかということについてはデリケートな議論が必要になる[*7)]．

---

*6) 実験的検証については Liphardt *et al.* Science **296**, 1832 (2002) を参照せよ．

*7) 批判的論文として E. G. D. Cohen and D. Maizerall, J. Stat. Mech.: Theor. Exp. (2004) P07006 があることを紹介しておこう．しかし本書で紹介した証明が書かれた論文によってその再反論は完了している．

第 6 章
アインシュタインのゆらぎの理論と相反定理

本章からは非平衡系の最も本質的な特徴を現すゆらぎについて解説をする．歴史に沿って一世紀前のアインシュタインのブラウン運動の理論やゆらぎの理論からスタートすることにしよう．また後半では平衡熱力学量のゆらぎの性質を復習し，ゆらぎの時間相関と相反定理を紹介する．

6.1 アインシュタインのブラウン運動の理論

1905 年はアインシュタインが特殊相対論，光電効果，それからブラウン運動の理論を発表したの奇跡の年である．その三つの論文の中で，最も地味と思われるブラウン運動の理論が最も現代的な意味を失わない理論となっている[*1)]．

もともとアインシュタインのブラウン運動の理論は分子の実存を示したいという動機に基づいて書かれたものである．驚くなかれ，1905 年においても分子論者はエネルゲティーテとの論争の最中であり，ボルツマンは自殺する前であった．論争に決着がついたのは 1909 年にペランの論文によってアインシュタイン理論の正しさが実証されてからである．ペランはその業績によって 1926 年にノーベル賞を受けている．

アボガドロ数の算定には様々な方法がある．例えば 1866 年にマクスウェルは気体論から 4×10^{23} と見積り，1900 年にプランクは光量子論から 6.6×10^{23} とした．しかし気体は目に見えず，まして光量子の実体がはっきりしなかった当時には，これらの評価は分子の実在に対する決定的証拠とはなり得なかった．

ブラウン運動を用いたアボガドロ数 N_A の算定はその一つである．アインシュタインは当時，必ずしも適用範囲が自明でなかった幾つかの式を組み合わせる

*1) ブラウン運動に関連した一連の研究の原論文を英訳したものが，A. Einstein, Investigations on the Theory of the Brownian Movement, Dover, 1956 で容易に読める．6.1 節の議論はその本と A. Pais, 'Subtle is Lord..': The Science and the Life of Albert Einstein, Michael McGoodwin, 1984 をベースにしている．

ことで，その算定に成功した．まず彼が用いたのは熱力学でよく知られた浸透圧 (van't Hoff) の法則である．圧力 p，容積 V，気体定数 R，温度 T の z モルの溶液では

$$pV = RTz \tag{6.1}$$

が成り立つ．これを変形して溶質分子の数密度を n とすると $n = zN_A/V$ であり

$$p = \frac{RT}{N_A}n \tag{6.2}$$

となる．

外力をかけて，溶質分子を定常的に動かすとき，圧力勾配と外力のバランスが成り立っているはずである．従って

$$\frac{\partial p}{\partial x} = nF_{ex} \tag{6.3}$$

が成り立つ．ただし F_{ex} は外力であり，圧力勾配を用いて

$$F_{ex} = \frac{1}{n}\cdot\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{RT}{nN_A}\cdot\frac{\partial n}{\partial x} \tag{6.4}$$

と表現される．ここで温度 T の非一様性は無視した．

次にアインシュタインは溶質分子が流体力学，とりわけ遅い流れの中の球形粒子に働くストークス (Stokes) の抵抗則に従うとした（演習問題 6.1）．粘性流体中では粒子速度を v_f としたとき

$$v_f = \frac{F_{ex}}{6\pi a\eta} = \frac{F_{ex}}{\zeta} = \mu F_{ex} \tag{6.5}$$

が成立することは知られていたが，それを溶質の流動に適用した．ただし η, a, μ は粘性率，粒子半径，移動度である．また $\zeta = 6\pi a\eta$ は抵抗係数である．

またアインシュタインは拡散に関するフィック (Fick) 則も仮定した．

$$J = -D\frac{\partial n}{\partial x}. \tag{6.6}$$

ここで D は拡散係数，J は拡散流束である．定常流での力学平衡より $nv_f + J = 0$ が成立する．

以上より

$$\frac{nF_{ex}}{6\pi a\eta} = D\frac{\partial n}{\partial x} \tag{6.7}$$

が成立する．(6.7) 式に (6.4) 式を代入して F_{ex} を消去すると拡散係数は

$$D = \frac{1}{6\pi a\eta}\frac{RT}{N_A} = \frac{kT}{\zeta} \tag{6.8}$$

となる．よってアボガドロ数は

$$N_A = \frac{RT}{6\pi a\eta D} \tag{6.9}$$

となり，右辺の観測可能量ばかりで表現できる．これがアインシュタイン理論のあらましである．当時，ストークスの抵抗則がこのようなミクロな粒子に使

えるか，あるいは分子の動きをどう可視化するか，粒径の揃った粒子をどう用意するか等いろいろな疑問があったが，それらは全てペランによって解決され，彼はアボガドロ数の実験的決定に成功している (1909).

実はアインシュタインは並行して片手の指では足りない程のアボガドロ数の算定法を提出している．主だったものは以下の三つである．

1) レオロジーによるもの．粒子密度の増加に伴う粘性率の増加によるもの．稀薄な懸濁液では粘性率 η が $\eta = \eta_0\left(1+\dfrac{5}{2}\phi\right)$ で表される．ただし $\phi = \dfrac{4\pi}{3}a^3 N_A z/V$, η_0 はそれぞれ体積分率と溶媒の粘性率である．

2)（外力をかけない）拡散方程式を用いたもの．流体力学的には 3 次元的だが，ブラウン粒子の運動は 1 次元的と見なせる容器に閉じこめられた際に，密度の時間発展は 1 次元拡散方程式に従うと考えられる．拡散方程式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \tag{6.10}$$

を初期状態 $n(x,t) = N\delta(x)$ の下で解くと，解は

$$n(x,t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{6.11}$$

となる．一方，拡散する粒子の平均 2 乗変位は十分大きな t に対して

$$\langle x^2\rangle = 2Dt \;\Leftrightarrow\; D = \lim_{t\to\infty}\frac{\langle x^2\rangle}{2t} \tag{6.12}$$

で与えられるので既に求めた $D = \dfrac{RT/N_A}{6\pi\eta a}$ を用いると，アボガドロ数が

$$\langle x^2\rangle = \frac{RT}{3\pi N_A a\eta}t \tag{6.13}$$

から決まる．ただし $\langle\cdots\rangle$ は物理量 $\cdots$ の確率分布 $n(x,t)$ による平均を表す．

3) ゆらぎと拡散の関係を利用したもの．

恒等式

$$\langle x^2(t)\rangle = \int_0^t dt_1\int_0^t dt_2\langle v(t_1)v(t_2)\rangle \tag{6.14}$$

を用いてみよう．ここで $v(t) = dx(t)/dt$ である．$t_1 = t_0, t_2 = t_0 + t'$ として，積分の上端を $t\to\infty$ とし，(6.12) 式を用いると

$$D = \int_0^\infty dt'\langle v(t_0)v(t_0+t')\rangle \tag{6.15}$$

が成立する．従って μ は移動度，ζ は摩擦係数とすると

$$D = \mu kT = \frac{kT}{\zeta} \tag{6.16}$$

となり，移動度は

$$\mu = \frac{1}{kT}\int_0^\infty dt'\langle v(0)v(t')\rangle \tag{6.17}$$

となる．ただし時間に対する並進対称性を仮定し，t_0 に結果はよらないことを

利用した*2)．これは第一種揺動散逸関係式の最も簡単な形に他ならない．アボガドロ数の算定には拡散係数と温度，移動度を測ればよいが，速度相関関数から移動度のような輸送係数が導かれたことは特筆すべきことである．

6.2 平衡ゆらぎの理論

実はゆらぎの理論は既に 1904 年や 1909 年のアインシュタインの論文で議論されている*3)．$\{x_i\}_{i=1}^N$ をゆらぎ，$S(\{x_i\})$, S_0 をそれぞれエントロピーと平衡エントロピーとする．そのとき

$$(S-S_0)/k = -\frac{1}{2}\beta_{ij}x_ix_j \tag{6.18}$$

と展開できる．ただしアインシュタインの規約に従った．展開行列 β_{ij} には，明らかに対称性

$$\beta_{ij} = \beta_{ji} \tag{6.19}$$

が成立する．ボルツマンのエントロピーの式よりエントロピーの平衡状態からの偏差は

$$S - S_0 = k\ln \Omega \quad \Leftrightarrow \quad \Omega = e^{(S-S_0)/k} \tag{6.20}$$

を充たす．状態数 $\Omega(\{x_i\})$ は配位 $\{x_i\}$ を取る確率分布 $w(\{x_i\})$ に比例するので

$$w(\{x_i\}) = Ae^{\frac{S-S_0}{k}} = A\exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ij}x_ix_j\right) \tag{6.21}$$

となる．ここで規格化因子 A は $\displaystyle\int\prod_{i=1}^N dx_i w = 1$ から決まる．(6.21) 式の指数関数の引数は二次形式なので主軸変換

$$x_i = a_{ij}x'_j \tag{6.22}$$

で対角化を行う．ここで

$$\beta_{ij}x_ix_j = {x'_i}^2 = x'_ix'_j\delta_{ij} \tag{6.23}$$

が成立するためには

$$\beta_{ij}a_{il}a_{jm} = \delta_{lm} \tag{6.24}$$

が必要である．従って両辺の行列式を $\beta = |\beta_{ij}|$, $a = |a_{ij}|$ とすると

*2) 時間に対して並進対称性を仮定し，

$$\langle x^2(T)\rangle = \int_0^T dt\int_0^{T-t} dt_2\phi(t) + \int_0^T dt\int_0^{T-t} dt_2\phi(-t)$$

と変形する．ただし $\phi(t) = \langle u(0)u(t)\rangle = \phi(-t)$ である．ここで $t_1 - t_2 > 0$ の領域と $t_1 - t_2 < 0$ の領域に分割して計算した．従って $\langle x^2(T)\rangle = \int_0^T dt(T-t)(\phi(t)+\phi(-t)) \simeq 2T\int_0^T dt\phi(t)$ より (6.17) 式を得る．ただし $T\to\infty$ という極限を最後の近似式では用いた．

*3) 6.2 節以降は文献 [19] を参照している．

$$\beta a^2 = 1 \tag{6.25}$$

が成立する．従って規格化因子は

$$Aa\left[\int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{-\frac{1}{2}x'^2}\right]^n = \frac{A}{\sqrt{\beta}}(2\pi)^{\frac{n}{2}} = 1 \tag{6.26}$$

で決まり，確率分布は

$$w = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ij}x_i x_j\right) \tag{6.27}$$

となる．

ここでエントロピーの微分が平衡へ緩和する駆動力となるので，一般化力 X_i を

$$X_i \equiv -\frac{1}{k}\frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ij}x_j \tag{6.28}$$

で導入する．このとき，x_i と X_i の相関は

$$\langle x_i X_k\rangle = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int \prod_{j=1}^{n} dx_j \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ij}x_i x_j\right) \beta_{kl}x_l x_i \tag{6.29}$$

で与えられる．この積分の計算のため平均を $x_{i0} = \langle x_i\rangle$ と置き，ゼロから無限小ずらす．従って $x_i \to x_i - x_{i0}$ と置換をして $x_{i0} \to 0$ という計算をすることになる．

$$x_{i0} = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int \prod_{j}^{n} dx_j x_i \exp\left[-\frac{1}{2}\beta_{ij}(x_i - x_{i0})(x_j - x_{j0})\right] \tag{6.30}$$

なので，両辺を x_{k0} で微分して全ての x_{j0} をゼロにする．

$$\delta_{ik} = \frac{\partial x_{i0}}{\partial x_{k0}} = \langle x_i X_k\rangle. \tag{6.31}$$

従って

$$\langle x_i X_k\rangle = \delta_{ik} \tag{6.32}$$

という関係式を得る．

これに (6.28) 式を代入すると

$$\langle x_i x_j\rangle = \beta_{ij}^{-1} \tag{6.33}$$

となる．また

$$\langle X_i X_j\rangle = \beta_{ik}\langle x_k X_j\rangle = \beta_{ik}\delta_{kj} = \beta_{ij} \tag{6.34}$$

もすぐ分かる．

同様に，任意の関数 $\psi(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_N)$ に対しても

$$\Delta\psi = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_i}\right)_0 x_i \tag{6.35}$$

と線形近似をする．ただし $\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_i}\right)_0$ は，平衡での値を表すとする．このとき

$$\langle(\Delta\psi)^2\rangle = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_i}\right)_0 \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_j}\right)_0 \langle x_i x_j\rangle = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_i}\right)_0 \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_j}\right)_0 \beta_{ij}^{-1} \tag{6.36}$$

が成立する．このように任意の量のゆらぎがガウス分布の係数行列の逆によって表現できる．これは平衡近傍での著しい性質である．

6.3 熱力学量のゆらぎ

今まで示したようにゆらぎの確率分布は $w \propto \exp[\Delta S_{tot}/k]$ という関係式で与えられる．ΔS_{tot} は全系（閉じた系）のゆらぎである．等温系でのエントロピー変化は内部エネルギー変化 ΔE，自由エネルギー変化 ΔF を用いて $\Delta S = (\Delta E - \Delta F)/T \geq (\Delta E - W)/T$ で与えられる．ただし W は系がされる仕事である．外的仕事を加えない孤立系ではエネルギー変化はなく，$\Delta E_{tot} = 0$ なので，部分系に不可逆変化を引き起こす最小仕事 W_{min} を用いた全系のエントロピー変化の表式は

$$\Delta S_{tot} = -W_{min}/T \tag{6.37}$$

である．この式と (6.21) 式を組み合わせることで確率分布は

$$w \propto \exp\left(-\frac{W_{min}}{kT}\right) \tag{6.38}$$

となる．

一方，熱力学関係式 $\Delta E = T\Delta S - p\Delta V + W_{min}$ を使う．ただし $\Delta S, p, \Delta V$ はそれぞれ部分系のエントロピー変化，圧力，体積変化であり，W_{min} は部分系がされる最小仕事である．そのため $W_{min} = \Delta E - T\Delta S + p\Delta V$ が成立する．この式を (6.38) に代入すると

$$w \propto \exp\left[-\frac{1}{kT}(\Delta E - T\Delta S + p\Delta V)\right] \tag{6.39}$$

を得る．この形であれば任意の量の任意の大きさのゆらぎに適用できる．

ここで

$$\Delta E - T\Delta S + p\Delta V \cong \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right] \tag{6.40}$$

と展開する．更に $p = -(\partial E/\partial V)_S$，及び $T = (\partial E/\partial S)_V$ を用いると

$$\begin{aligned}\Delta E - T\Delta S + p\Delta V &\cong \frac{1}{2}\left[\Delta S \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V + \Delta V \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right] \\ &= \frac{1}{2}[\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V]\end{aligned} \tag{6.41}$$

となる．こうしてゆらぎの確率分布は

$$w \propto \exp\left[-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V}{2kT}\right] \tag{6.42}$$

と表現できる．

この公式 (6.42) から様々な熱力学量のゆらぎを見出すことができる．例えば ΔS, Δp を書き換えて

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V \\ &= \frac{C_V}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T \Delta V,\end{aligned} \tag{6.43}$$

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V \tag{6.44}$$

としてみる．ただし C_V は定積比熱であり，マクスウェルの関係式を用いた．そうすると確率分布は

$$w \propto \exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] \tag{6.45}$$

となる．

(6.45) 式では ΔT, ΔV が独立変数なので $\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$ が成り立ち

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V}, \quad \langle (\Delta V)^2 \rangle = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{6.46}$$

となる．

独立変数を p, S とすると同様に

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = kC_p, \quad \langle (\Delta p)^2 \rangle = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \tag{6.47}$$

が成り立つ．ただし C_p は定圧比熱である．

以上で考察してきた熱力学変数と同様に環境に相対的に運動する流速 $\boldsymbol{u}$ のゆらぎを考えることができる．平衡では巨視的な運動は存在しないので $\boldsymbol{u} = 0$ である．すなわち，平衡系では粒子速度 $\boldsymbol{v}$ と速度ゆらぎが同一視できる．ゆらぎの結果現れる運動では，最小仕事は運動エネルギーに等しい．従って $W_{min} = mv^2/2$ であり速度ゆらぎの分布は m を物体の質量として

$$w \propto \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{6.48}$$

となる．その結果，速度の各成分に対して

$$\langle (v_x)^2 \rangle = \frac{kT}{m} \tag{6.49}$$

という等分配則が成り立つ．

6.4 ゆらぎの時間相関

ある物理変数 $x(t)$ が平衡の周りをゆらぎながら時間変化をしているとする．簡単のために $x(t)$ の発展は他の変数と独立に起こっているとしよう．

今，時間相関関数

$$\varphi(t';t) = \langle x(t')x(t) \rangle \tag{6.50}$$

を導入する．定常過程では時間原点の取り方によらず，時間差のみに依存するので

$$\varphi(t) = \langle x(0)x(t) \rangle \tag{6.51}$$

とかける．$\varphi(t)$ は十分大きな t に対しては $\varphi(t) \to 0$ と漸近する．また (6.50) 式で t', t の入れ換えに対称であるから

$$\varphi(t) = \varphi(-t) \tag{6.52}$$

が成り立つ．また量子系では (6.51) は対称化によって

$$\varphi(t'-t) = \frac{1}{2}\langle \hat{x}(t)\hat{x}(t') + \hat{x}(t')\hat{x}(t)\rangle \tag{6.53}$$

として考える．

今，系が平衡化していく中で局所平衡が成立しているとする．また x の平衡への緩和時間と環境変数が局所平衡へ緩和する時間の分離ができているとする．このようなゆらぎを準定常ゆらぎと呼ぶ．

遅い古典変数 $x(t)$ の変化速度は $x(t)$ だけで決まるだろう．また x 自身が比較的小さいのであれば $\dot{x}$ を $x(t)$ の巾で展開できるであろう．よって $x(t)$ の時間発展が

$$\frac{dx(t)}{dt} = -\lambda x(t) + \eta(t) \tag{6.54}$$

で与えられるとする．このとき η は環境の速い動きを表す揺動力である．(6.54) 式のように揺動力を含んだ方程式をランジュバン (Langevin) 方程式と呼ぶ．また揺動力が充たすべき性質については後述する．

ここで揺動力の平均をゼロと仮定し，

$$\xi_x(t) \equiv \begin{cases} x & (t=0) \\ \langle x(t)\rangle & (t \neq 0) \end{cases} \tag{6.55}$$

を導入する．この $\xi_x(t)$ を用いると相関関数 $\varphi(t)$ は

$$\varphi(t) = \langle x\xi_x(t)\rangle \tag{6.56}$$

となる．

$\xi_x(t)$ の時間発展方程式は

$$\frac{d\xi_x}{dt} = -\lambda\xi_x \tag{6.57}$$

なので，その解と相関関数はそれぞれ

$$\xi_x(t) = xe^{-\lambda t}, \quad \varphi(t) = \langle x^2\rangle e^{-\lambda t} \tag{6.58}$$

となる．更に (6.52) 式より

$$\varphi(t) = \langle x^2\rangle e^{-\lambda|t|} = \frac{1}{\beta}e^{-\lambda|t|} \tag{6.59}$$

と書ける．

(6.54) 式は線形常微分方程式であり，その解は

$$x(t) = e^{-\lambda t}\int_{-\infty}^{t} d\tau\eta(\tau)e^{\lambda\tau} \tag{6.60}$$

で与えられる．また相関関数が

$$\begin{aligned}\varphi(t) &= e^{-\lambda t}\int_{-\infty}^{t} d\tau\int_{-\infty}^{0} d\tau'\langle\eta(\tau)\eta(\tau')\rangle e^{\lambda(\tau+\tau')} \\ &= \beta^{-1}e^{-\lambda|t|}\end{aligned} \tag{6.61}$$

となるためには

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(0)\eta(t) \rangle = \frac{2\lambda}{\beta}\delta(t) \tag{6.62}$$

が必要である．多くの場合，ランジュバン方程式ではガウス分布に従うランダムな揺動力を仮定するので3次以上の相関を考える必要はない．本書でもそのようなランダムな揺動力のみを扱うことにする．

6.5 相反定理

今までの議論は1変数に対するものであった．それを多変数に拡張することは容易である．今，アインシュタインの規約，すなわち2回出てきた添え字について和を取るルール，を用いて多変数のランジュバン方程式を

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ij}x_j + \eta_i \tag{6.63}$$

と書く．(6.63) 式は (6.28) 式で導入した一般化力 $X_i = \beta_{ij}x_j$ を用いると

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ij}X_j + \eta_i \tag{6.64}$$

ともかける．もちろん

$$\gamma_{ij} = \lambda_{ik}\beta_{kj}^{-1} \tag{6.65}$$

という関係式を充たす．ここで γ_{ij} は力と変数の時間発展を繋ぐ係数で輸送係数と呼ばれる．

定理5（相反定理） この輸送係数は添え字に関して対称である（オンサーガー (Onsager) の相反定理）．

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ji}. \tag{6.66}$$

（証明）さしあたって揺動力は重要でないので

$$\xi_i = \langle x_i \rangle, \quad \Xi_i \equiv \langle X_i \rangle \tag{6.67}$$

とする．このとき (6.64) は

$$\dot{\xi}_i = -\gamma_{ij}\Xi_j \tag{6.68}$$

となる．また相関関数の対称性 $\varphi(t) = \varphi(-t)$ より

$$\langle x_i(t)x_j(0) \rangle = \langle x_i(0)x_j(t) \rangle \tag{6.69}$$

となる．あるいは $x_i = x_i(0)$ を用いて

$$\langle \xi_i(t)x_j \rangle = \langle x_i\xi_j(t) \rangle \tag{6.70}$$

とも書ける．

(6.69) 式の時間微分を取ると

$$\langle \dot{\xi}_i x_j \rangle = \langle x_i \dot{\xi}_j \rangle, \tag{6.71}$$

よって

$$-\gamma_{ik} \langle \Xi_k(t) x_j \rangle = -\gamma_{jk} \langle x_i \Xi_k(t) \rangle \tag{6.72}$$

が成立する．$t = 0$ では $\Xi_k(0) = X_k(0)$ なので (6.72) で $t = 0$ と置くと

$$\gamma_{ik} \langle X_k(0) x_j(0) \rangle = \gamma_{jk} \langle x_i(0) X_k(0) \rangle \tag{6.73}$$

が成立する．一方，(6.32) 式で示した通り $\langle x_i X_k \rangle = \delta_{ik}$ なので (6.73) 式は $\gamma_{ik}\delta_{kj} = \gamma_{jk}\delta_{ik}$ すなわち

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ji} \tag{6.74}$$

が成立する.（証明終）

演習問題

6.1　粘性流体におけるストークスの抵抗則

$$\zeta = 6\pi\eta a \tag{6.75}$$

を示せ．ただし a, η はそれぞれ球の半径，粘性率である．

第 7 章
ブラウン運動と揺動散逸関係式

本章では前章でアインシュタインが導入したブラウン運動と揺動散逸関係式の関係をもう少し詳しく説明する．そのためにランダムウォークについて簡単に説明し，ブラウン運動を記述するランジュバン方程式とフォッカー・プランク方程式の関係に触れた後にランジュバン系での揺動散逸関係式（Fluctuation Dissipation Relation：略して FDR）を説明する*1)．

7.1 ランダムウォーク

格子間隔 l の 1 次元ランダムウォークを考えよう．ランダムウォークとは格子点上にウォーカーがいて，確率 1/2 で左右のどちらかの格子点に動く確率モデルである．原点から出発したウォーカーが N ステップ目に原点の右にある格子点 n に到達するには $N \pm n$ を偶数として $(N+n)/2$ 回だけ右に進み $(N-n)/2$ 回を左に戻る必要がある．この条件を充たす場合の数は

$$\frac{N!}{\left(\frac{N+n}{2}\right)!\left(\frac{N-n}{2}\right)!} \tag{7.1}$$

であり，各ステップ毎に左右に割り振る確率 $(1/2)^N$ を考慮すれば N ステップ目にサイト n に到達する確率は

$$P_N(n) = \begin{cases} \left(\dfrac{1}{2}\right)^N \dfrac{N!}{[(N+n)/2]![(N-n)/2]!} & N \pm n : \text{偶数} \\ 0 & N \pm n : \text{奇数} \end{cases} \tag{7.2}$$

で与えられる．

ここで $N \gg N-n \gg 1$ としてスターリング (Stirling) の公式

$$\ln N! = \left(N + \frac{1}{2}\right)\ln N - N - \frac{1}{2}\ln(2\pi) + O\left(\frac{1}{N}\right) \tag{7.3}$$

---

*1) 本章の内容は文献 [20]~[22] をベースにしている．

を用いると (7.2) 式は

$$P_N(n) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right) \tag{7.4}$$

となる．更に連続変数 $x = nl$ を導入し，空間変数 x の連続極限 $\Delta x \to 0$ 及び

$$P_N(x)\Delta x = P_N(n)\frac{\Delta x}{2l} \tag{7.5}$$

に注意する．ここで $N \pm n$ が偶数の場合のみに値を持っていることを考慮している．従って空間の連続極限で確率分布関数は

$$P_N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N l^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2Nl^2}\right) \tag{7.6}$$

となる．

更に τ を粒子のホッピングの時間間隔とし

$$N\tau = t, \quad D = \frac{l^2}{2\tau} \tag{7.7}$$

を導入すると，連続時間 t に対する確率分布は

$$P(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{7.8}$$

となる*2)．この確率分布の著しい性質は $t > 0$ で拡散方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x,t) \tag{7.9}$$

を充たすことである．従ってランダムウォーク粒子の存在確率の時間発展は連続極限で拡散方程式によって記述できる．

このようにランダムウォークはブラウン運動の格子点上の数学表現と見なすことができる．ウォーカー同士に斥力相互作用がある場合は，かなり面倒な数学が必要になることは容易に想像がつくだろう．そのような問題に関してはより進んだことを著した本を挙げておくから参考にされたい[23]．

7.2 調和解析とウィーナー・ヒンチンの定理

n 個の時系列データ $\{x(t_i)\}$ があったとする．ただし添え字 i は $1 \le i \le n$ を変化し得る．このデータに対して確率;

$$\begin{aligned} &Pr(\{x_j \le x(t_j) \le x_j + dx_j\}) \\ &= W_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \cdots; x_n, t_n) \prod_{j=1}^{n} dx_j \end{aligned} \tag{7.10}$$

という確率分布 W_n が定義できる．ただし添え字 j は $1 \le j \le n$ を充たすものとする．

*2) ここで示した (7.8) 式は拡散方程式 (7.9) を初期条件 $P(x,0) = \delta(x)$ で解いた場合の解である．従って $P(x,t)$ は $(\partial_t - D\partial x^2)P(x,t) = \delta(x)\delta(t)$ を充たす積分核あるいはグリーン関数である．

ここでブラウン運動を確率過程として記述することを考える．ブラウン粒子は一定の条件（温度，圧力など）にある媒質中を運動するので，一定時間経った後の存在確率は元の確率と等しいと考えられ

$$\begin{aligned} &W_n(x_1,t_1;\,x_2,t_2;\,\cdots;\,x_n,t_n) \\ &= W_n(x_1,t_1+\tau;\,x_2,t_2+\tau;\,\cdots;\,x_n,t_n+\tau) \end{aligned} \tag{7.11}$$

のような時間のずれに対して不変であると考えられる．このような条件を充たす過程を定常過程と呼ぶ．今，一般に

$$\boldsymbol{z}(t) = \{z(t)\} \tag{7.12}$$

という定常過程の集合を時刻 $0 \le t \le T$ で観測してみよう．時系列 $z(t)$ を

$$z(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n e^{i\omega_n t} \tag{7.13}$$

とフーリエ展開する．逆変換は

$$a_n = \frac{1}{T}\int_0^T dt e^{-i\omega_n t} z(t) \tag{7.14}$$

で与えられる．言うまでもなく $\omega_n = 2\pi n/T$ という関係式が成立する．ここで $\langle a_n \rangle = 0$ として信号の強度を

$$I(\omega)\varDelta\omega = \sum_{\omega_n \in \varDelta\omega} \langle |a_n|^2 \rangle \tag{7.15}$$

とする．ここで ω_n の間隔が $2\pi/T$ であることから $\varDelta\omega$ に含まれる ω_n の成分の数は $\varDelta\omega/(2\pi/T)$ である．よって

$$I(\omega) = \lim_{T\to\infty} \frac{T}{2\pi}\langle |a_n|^2 \rangle \tag{7.16}$$

である．この $I(\omega)$ は実測可能量であり，パワースペクトルと呼ばれる．

定理 6（ウィーナー・ヒンチンの定理） パワースペクトルと時間相関関数

$$\phi(t) = \langle z(0)z(t) \rangle \tag{7.17}$$

は互いにフーリエ変換で結ばれる（Wiener-Khinchin の定理）

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dt\phi(t)e^{-i\omega t}, \quad \phi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I(\omega)e^{i\omega t}. \tag{7.18}$$

（証明）(7.14) 式より

$$\langle |a_n|^2 \rangle = \frac{1}{T^2}\int_0^T\int_0^T dt_1 dt_2 \langle z(t_1)z(t_2) \rangle e^{-i\omega_n(t_1-t_2)} \tag{7.19}$$

である．ここで

(i) $t_1 > t_2$;

$t = t_1 - t_2$ として積分する変数を (t_1, t_2) の組から (t, t_2) の組に変換する．$\partial(t_1,t_2)/\partial(t,t_2) = 1$ より (7.19) 式の積分は $\int_0^T dt \int_0^{T-t} dt_2 \phi(t) e^{-i\omega_n t}$

$$= \int_0^T dt(T-t)\phi(t)e^{-i\omega_n t}$$ となる．

(ii) $t_1 < t_2$;

同様に (7.19) 式の積分は $\int_0^T (T-t)\phi(-t)e^{i\omega_n t}dt$ となる．

よって

$$I(\omega) = \lim_{T\to\infty} \frac{T}{2\pi}\frac{1}{T^2}\left\{\int_0^T (T-t)(\phi(t)e^{-i\omega_n t} + \phi(-t)e^{i\omega_n t})dt\right\}$$
$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty dt\left\{\phi(t)e^{-i\omega t} + \phi(-t)e^{i\omega t}\right\}$$
$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty dt\phi(t)e^{-i\omega t} \tag{7.20}$$

となる*3)．ただし $T\to\infty$ に伴い $\omega_n \to \omega$ という連続スペクトルに移行した．もちろん逆変換によって

$$\phi(t) = \int_{-\infty}^\infty d\omega I(\omega)e^{i\omega t} \tag{7.21}$$

となる．(証明終)

7.3 ランジュバン方程式とフォッカー・プランク方程式

一般に時間遅れのあるランジュバン方程式を

$$\frac{dv}{dt} = -\int_{-\infty}^t dt'\gamma(t-t')v(t') + \theta(t) + K(t) \tag{7.22}$$

と表す．ここで $\theta(t)$, $K(t)$ はそれぞれ（単位質量あたりの）揺動力，外力である．

7.3.1 ランジュバン方程式のノイズとスペクトル

まずは簡単のために時間遅れがない場合

$$\gamma(t) = \gamma_0\delta(t) \tag{7.23}$$

を議論しよう．このとき，揺動力は

$$\langle\theta(t)\rangle = 0, \quad \langle\theta(t)\theta(t')\rangle = 2\pi I_\theta\delta(t-t') \tag{7.24}$$

を充たすとする．このようにパワースペクトルが振動数に依らず一定のものをホワイトスペクトルと呼ぶ．また (7.22) と (7.23) より v のパワースペクトルは前節の議論で $a_n \to v_n$ と読み換えて

$$I_v(\omega) = \langle|v_n(\omega)|^2\rangle = \frac{1}{|i\omega+\gamma_0|^2}I_\theta = \frac{1}{\omega^2+{\gamma_0}^2}I_\theta \tag{7.25}$$

と書くことができる．ウィーナー・ヒンチンの定理に従って相関関数は

*3) もちろんこの等式が成り立つには $\int_0^\infty dtt\{\phi(t)e^{i\omega t} + \phi(-t)e^{-i\omega t}\}$ が有限に収まる必要がある．

$$\phi_v(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} \frac{I_\theta}{\omega^2 + {\gamma_0}^2} = \frac{\pi I_\theta}{\gamma_0} e^{-\gamma_0 |t|} \tag{7.26}$$

で与えられる．(7.26) 式で特に $t = 0$ では

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\pi I_\theta}{\gamma_0} \tag{7.27}$$

であり，エネルギー等分配則 $m\langle v^2 \rangle = kT$ と一致するためには

$$I_\theta = \frac{\gamma_0 kT}{\pi m} \tag{7.28}$$

とならねばならない．

7.3.2 フォッカー・プランク方程式

ランジュバン方程式は確率分布関数の従う偏微分方程式であるフォッカー・プランク (Fokker-Planck) 方程式に帰着させることができる．今，ブラウン粒子が速度 $(v, v + dv)$ に見出される確率を $f(v,t)dv$ としよう．確率の保存は $f(v, t + dt) = f(v - \dot{v}dt, t)$ と表されるので $dt \to 0$ で確率の連続の式

$$\frac{\partial}{\partial t} f(v,t) = -\frac{\partial}{\partial v}(\dot{v} f(v,t)) \tag{7.29}$$

となる．ここでランジュバン方程式 (7.22), (7.23) を用いると

$$\frac{\partial}{\partial t} f(v,t) = \frac{\partial}{\partial v}(\gamma_0 v - \theta) f(v,t) \equiv \Omega(v,t) f(v,t) \tag{7.30}$$

となる．ただし $\Omega(v,t)$ は真中の表式で定義される微分演算子である．

ここで初期条件を $f(v, 0) = P(v, 0)$ として確率分布を初期条件と Ω に依存した形に書き換えてみよう;

$$P(v,t) = \langle f(v, t; \Omega(v,t), P(v,0)) \rangle_\theta \tag{7.31}$$

とする．ただし $\langle \cdots \rangle_\theta$ はノイズ θ についての平均である．ここで $f(v,t)$ は

$$\begin{aligned} f(v, t + \delta t) &= f(v,t) + \int_t^{t+\delta t} dt_1 \Omega(v, t_1) f(v, t_1) \\ &= \left(1 + \int_t^{t+\delta t} dt_1 \Omega(v, t_1) + \int_t^{t+\delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 \Omega(v, t_1) \Omega(v, t_2) + \cdots \right) f(v,t) \end{aligned} \tag{7.32}$$

と書き直すことが可能である．ここで Ω についての平均，すなわち θ についての平均を行うと

$$\langle \Omega(v,t) \rangle = \frac{\partial}{\partial v}(\gamma_0 v) \tag{7.33}$$

及び

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 \langle \Omega(v, t_1) \Omega(v, t_2) \rangle &= \int_t^{t+\delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 \langle \theta(t_1) \theta(t_2) \rangle \frac{\partial^2}{\partial v^2} \\ &= \delta t \frac{\gamma_0 kT}{m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \end{aligned} \tag{7.34}$$

を得る[*4]．ここで $\langle\theta(t_1)\theta(t_2)\rangle = 2(\gamma_0 kT/m)\delta(t_1 - t_2)$ とウィーナー・ヒンチンの定理の証明のときと同様の計算を用いた．言うまでもないがノイズが高次の相関を持たないガウス分布に従うので $\Omega(v,t)$ の 3 次以上の相関も値を持たない．

従ってフォッカー・プランク方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}P(v,t) = \gamma_0 \frac{\partial}{\partial v}\left(v + \frac{kT}{m}\frac{\partial}{\partial v}\right)P(v,t) \tag{7.35}$$

を得る．この式は定常状態 $\partial_t P(v,t) = 0$ で $\left(v + \frac{kT}{m}\frac{d}{dv}\right)P_{eq} =$ 定数となる．この定数は $v \to \pm\infty$ で $P_{eq}(v), P'_{eq}(v)$ が共にゼロになるためにゼロである．従って定常状態で平衡分布

$$P_{eq}(v) = C\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{7.36}$$

を回復する．ただし C は規格化因子である．

7.4 揺動散逸関係式

さて一般の時間遅れがある式 (7.22) 式に立ち戻ってみよう．改めて書くと

$$\frac{d}{dt}v(t) = -\int_{-\infty}^{t} dt'\gamma(t-t')v(t') + \theta(t) + K(t) \tag{7.37}$$

である．ここで周期外力

$$K(t) = K_0\cos\omega t = \mathrm{Re}\{K_0 e^{i\omega t}\} \tag{7.38}$$

に対する応答を考えてみる．ただし，$\mathrm{Re}\{\cdots\}$ は $\cdots$ の実部を取ることを示す．$\langle\cdots\rangle$ をゆらぎに対する平均として (7.37) は

$$\frac{d}{dt}\langle v(t)\rangle = -\int_{-\infty}^{t} dt'\gamma(t-t')\langle v(t')\rangle + K(t) \tag{7.39}$$

となる．フーリエ変換を行い $v(t) = \mathrm{Re}\{\hat{v}(\omega)e^{i\omega t}\}$ などから

$$i\omega\langle\hat{v}(\omega)\rangle = -\hat{\gamma}(\omega)\langle\hat{v}(\omega)\rangle + K_0 \tag{7.40}$$

従って

$$\langle\hat{v}(\omega)\rangle = \frac{K_0}{i\omega + \hat{\gamma}(\omega)}. \tag{7.41}$$

すなわち

$$\langle v(t)\rangle = \mathrm{Re}\{\hat{\mu}(\omega)K_0 e^{i\omega t}\} \tag{7.42}$$

を得る．ただし $\mu(\omega)$ は移動度

---

*4)　ここで $\int_t^{t+\delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 \delta(t_1 - t_2) = \int_0^{\delta t} d\tau \int_0^{\delta\tau - \tau} d\tau_2 \delta(\tau) = \delta t \int_0^{\delta t} d\tau\delta(\tau) = \delta t/2$ である．ただし $\tau = t_1 - t_2$, $\tau_1 = t_2 - t$ とする．また $\int_0^{\delta t} d\tau\delta(\tau) = 1/2$ は，例えば $\delta(t) = \lim_{\epsilon\to 0} e^{-t^2/\epsilon^2}/(2\sqrt{\pi}\epsilon)$ としてガウス積分の性質を用いると容易に分かる．

$$\hat{\mu}(\omega) = \frac{1}{i\omega + \hat{\gamma}(\omega)} \tag{7.43}$$

である．

まず外力がない場合の振舞いを考えてみよう．

$$\hat{v}(\omega) = \frac{\hat{\theta}(\omega)}{i\omega + \hat{\gamma}(\omega)} \tag{7.44}$$

なので

$$\langle|\hat{v}(\omega)|^2\rangle = \frac{\langle|\hat{\theta}(\omega)|^2\rangle}{|i\omega + \hat{\gamma}(\omega)|^2} \tag{7.45}$$

である．前節まではノイズの相関はホワイトとしたが，一般に時間遅れのある場合にはそのままでは熱平衡での等分配則を充たさなくなる．従って

$$\langle\theta(t_1)\theta(t_2)\rangle = 2\frac{kT\gamma(t_1 - t_2)}{m},$$
$$\langle\hat{\theta}(\omega)\hat{\theta}(\omega')\rangle = \frac{kT}{\pi m}Re\hat{\gamma}(\omega)\delta(\omega + \omega') \tag{7.46}$$

とすべきである．

ここで

$$\hat{\gamma}(\omega) = \int_0^\infty dt\gamma(t)e^{-i\omega t} \tag{7.47}$$

は抵抗の遅延関数 $\gamma(t)$ のフーリエ・ラプラス変換である．$\gamma(t)$ は $t \geq 0$ について定義されているが，$\gamma(t) = \gamma(-t)$ として負の領域にも拡張することができ

$$\mathrm{Re}\hat{\gamma}(\omega) \equiv \frac{1}{2}\int_{-\infty}^\infty \gamma(t)e^{-i\omega t}dt \geq 0 \tag{7.48}$$

という関係式を充たす．また物理的な条件から $\mathrm{Re}\gamma(\omega)$ の正値も要求される（パワースペクトルが正であることを思い出せ）．また $\omega \to \infty$ でも抵抗が有限に収まるように

$$\lim_{\omega\to\infty}\hat{\gamma}(\omega) = \text{有限} \tag{7.49}$$

も要求される．

まず (7.46) 式が等分配則を充たすことを示そう．$\hat{\gamma}^*(\omega)$ を $\hat{\gamma}(\omega)$ の複素共役として

$$\langle v(t_0)v(t_0 + t)\rangle = \frac{kT}{2\pi m}\int_{-\infty}^\infty \left(\frac{1}{i\omega + \hat{\gamma}(\omega)} + \frac{1}{-i\omega + \hat{\gamma}^*(\omega)}\right)e^{i\omega t}d\omega \tag{7.50}$$

である．ここで $(i\omega + \hat{\gamma}(\omega))^{-1} + (-i\omega + \hat{\gamma}^*(\omega))^{-1} = 2\mathrm{Re}\hat{\gamma}(\omega)/|i\omega + \hat{\gamma}(\omega)|^2$ を用いた．今

$$\hat{\gamma}(\omega) = \int_0^\infty dt\gamma(t)e^{-i\omega t} = \int_0^\infty dte^{-i\mathrm{Re}[\omega]t + \mathrm{Im}[\omega]t}\gamma(t) \tag{7.51}$$

が $\mathrm{Im}(\omega) < 0$ で解析的であり，その領域で

$$\lim_{|\omega|\to\infty}\hat{\gamma}(\omega) = 0 \tag{7.52}$$

である．

コーシー (Cauchy) の積分定理より，一般に

$$\oint_{\Gamma} \frac{d\nu}{2\pi i} \frac{\hat{\gamma}(\nu)}{\nu - \omega} = \begin{cases} \hat{\gamma}(\omega) & (\omega \in \Gamma) \\ 0 & (\omega \notin \Gamma) \end{cases} \tag{7.53}$$

が成り立つ．

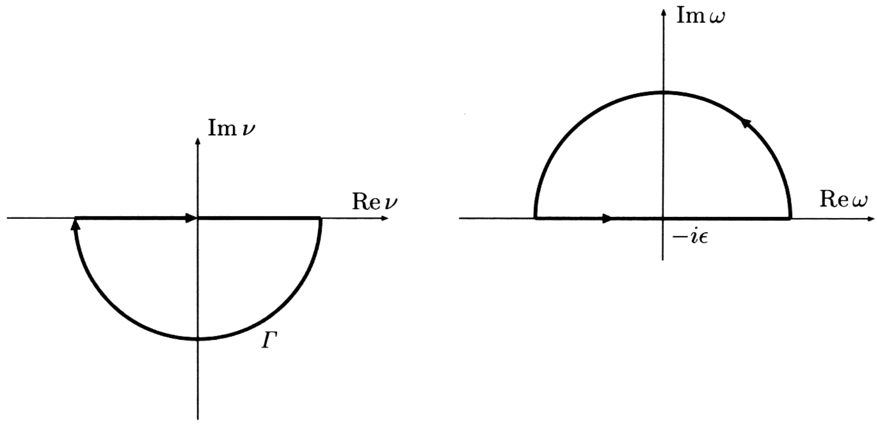


図 7.1　(左)(7.54)，(7.55) 式の積分路．(右)(7.60) 式の積分路．

よって図 7.1(左) のように積分路 Γ として実軸上を $-\infty$ から ∞ に進み，下半円で ∞ から $-\infty$ に戻るとすると（半円弧上の積分からの寄与は消えるから）$\mathrm{Im}\omega < 0$ に対して

$$\begin{aligned} -\hat{\gamma}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu}{2\pi i} \frac{\hat{\gamma}(\nu)}{\nu - \omega} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu}{2\pi i} \hat{\gamma}(\nu) \left(\frac{1}{\nu - \omega} + \frac{1}{\nu - \omega^*} \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu}{\pi i} \hat{\gamma}(\nu) \mathrm{Re} \left(\frac{1}{\nu - \omega} \right) \qquad (7.54) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu}{\pi} \hat{\gamma}(\nu) \mathrm{Im} \left(\frac{1}{\nu - \omega} \right) \qquad (7.55) \end{aligned}$$

となる．ただし最初の式の負号は時計回りに周回積分を実行するからである．従って

$$\mathrm{Im}\hat{\gamma}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\nu \hat{\gamma}(\nu) \mathrm{Re} \left(\frac{1}{\omega - \nu} \right) \tag{7.56}$$

$$\mathrm{Re}\hat{\gamma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\nu \hat{\gamma}(\nu) \mathrm{Im} \left(\frac{1}{\omega - \nu} \right) \tag{7.57}$$

が成り立つ．ここで式 (7.54) の虚部に i をかけて，式 (7.55) の実部を足す．

$$\begin{aligned} \hat{\gamma}(\omega) &= -\int \frac{d\nu}{\pi} \hat{\gamma}'(\nu) \left(-i\mathrm{Re}\frac{1}{\nu - \omega} + \mathrm{Im}\frac{1}{\nu - \omega} \right) \\ &= \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\nu \frac{\hat{\gamma}'(\nu)}{\nu - \omega} \qquad (7.58) \end{aligned}$$

となる．ただし $\hat{\gamma}' = \mathrm{Re}\hat{\gamma}$ である．ここで $\omega = \omega' - i\omega''$ と変数を取り直して

$$\mathrm{Re}\hat{\gamma}(\omega) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\nu \hat{\gamma}'(\nu)\frac{\omega''}{(\nu-\omega')^2+\omega''^2} \tag{7.59}$$

となる．$\hat{\gamma}' = \mathrm{Re}\hat{\gamma}(\omega) \geq 0$ つまり $\omega'' > 0$ より $\mathrm{Re}[i\omega + \hat{\gamma}(\omega)] = \omega'' + \mathrm{Re}\hat{\gamma}(\omega) > \mathrm{Re}\hat{\gamma}(\omega) > 0$ であるから (7.50) の第 1 項は $\mathrm{Im}\omega = -\omega'' < 0$ で解析的，第 2 項は $\mathrm{Im}\omega > 0$ で解析的となる．ところが (7.50) 式の積分を $\mathrm{Im}\omega > 0$ の半平面での半径 ∞ の半円で補うと，半円上で $e^{i\omega t} \to 0$ となり，積分内部で解析的な第 2 項の寄与はない．よって (7.50) 式は

$$\begin{aligned}\langle v(t_0)v(t_0+t)\rangle &= \frac{kT}{2\pi m}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{1}{i\omega+\hat{\gamma}(\omega)} + \frac{1}{-i\omega+\hat{\gamma}^*(\omega)}\right)e^{i\omega t}d\omega \\ &= \frac{kT}{2\pi m}\int_{-\infty-i\epsilon}^{\infty-i\epsilon}\frac{e^{i\omega t}}{i\omega+\hat{\gamma}(\omega)}d\omega\end{aligned} \tag{7.60}$$

となる．この積分路は実軸のわずか下を通る（図 7.1(右) 参照）．

特に $t \to 0+$ の極限では ω の無限遠の留数を取ればよく $\lim_{|\omega|\to\infty}\gamma(\omega) < \infty$ として無限遠の留数をひろうと

$$\lim_{t\to 0+}\langle v(0)v(t)\rangle = \langle v^2\rangle = \frac{kT}{m} \tag{7.61}$$

という等分配則が導かれる．

また (7.60) 式の逆フーリエ変換を行うと

$$\mu(\omega) = \frac{1}{i\omega+\hat{\gamma}(\omega)} = \frac{m}{kT}\int_{-\infty}^{\infty}\langle v(t_0)v(t_0+t)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{7.62}$$

を意味する．一方ノイズの相関は (7.46) より

$$\hat{\gamma}(\omega) = \frac{1}{kT}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\theta(t_0)\theta(t_0+t)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{7.63}$$

である．(7.62) を（速度の）時間相関関数から移動度のような輸送係数を表現するもので，今までにもしばしば現れた公式である．これを第一種揺動散逸関係式と呼ぶ．また (7.63) は抵抗をランダム力の相関で表すもので第二種揺動散関係式と呼ぶ．

演習問題

7.1 d 次元単純格子上のランダムウォークを考える．ステップ数が十分大きいときにウォーカーが訪れる異なったサイトの数の漸近形を求めよ．

第 8 章
ゆらぎの定理

前章ではランジュバン系の平衡近傍のゆらぎの持つ性質の概略を紹介した．通常の本では，続いてより一般の系に対する揺動散逸関係式 (FDR) を紹介するのであるが，本書ではゆらぎの定理 (Fluctuation Theorem) について先に紹介してみよう．ゆらぎの定理は Evans, Cohen と Morris の数値計算*1) によって発見され，熱浴のある系については Gallavotti と Cohen*2) によって証明が与えられた非平衡系の新しい定理である．この定理によって可逆力学系から不可逆的な時間発展が生じるというロシュミットのパラドックスが解決した，という見方もある程影響は大きい．もっともゆらぎの定理では純粋な力学系ではなく，熱浴とカップルした系を論じており，また詳細釣合式を仮定している．従って，そこで用いられた議論にどの程度の一般性があるのかは議論の分かれるところだと思う．ここでは Evans と Searles*3) に従った議論を行う．また等温系でゆらぎの定理が成り立つ場合には Jarzynski 等式を導けることを示す．

8.1 熱浴

純粋な力学系を情報損失なしで観測すると熱平衡化しないというのは既に見た通りである．一方，系と熱浴の接触は統計力学の構成で用いられており，接触によって系が熱平衡状態に緩和することは保証されている．熱浴を力学的モデルとして表現する際に使われる典型的な熱浴は三種類ある．一つはランジュバン熱浴である．ランジュバン方程式はよく知られているようにフォッカー・プランク方程式に変換でき，その結果，必ず平衡分布へ緩和する動的モデルとなっている．ランジュバン方程式ははじめから時間反転対称性を破っており，ロシュミットのパラドックスを論じるのには適切でない．次に熱壁も（特に気体論で

*1) D. J. Evans, E. G. D. Cohen and G. P. Morris, Phys. Rev. Lett. **71**, 2401 (1993).
*2) G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, Phys. Rev. Lett. **74**, 2694 (1995).
*3) D. J. Evans and D. J. Searles, Adv. Phys. **51**, 1529 (2002).

は）よく用いられる熱浴である．最も簡単な熱壁では壁に衝突した粒子はエネルギーは保存するものの，その衝突方向を無視し，熱平衡化した粒子として反射させるものである．熱壁にはいろいろなバリエーションがあるが，境界近傍で異方的な相関を生じることや，壁の反射ルールが人為的で，そのミクロな正当化には困難な問題を含んでいる．運動方程式が時間反転対称性を保つ熱浴として Nosé-Hoover 熱浴が知られている[*4]．ゆらぎの定理のオリジナル論文では Nosé-Hoover 熱浴が用いられており，ロシュミットのパラドックスに対する一つの解答を示すという目的にも叶っているので，本書では Nosé-Hoover 熱浴を用いることにする[*5]．

そもそも Nosé-Hoover 熱浴とは何かを簡単に紹介する．今，座標と運動量 $\Gamma \equiv (\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ を持つ力学系では，正準分布を得るためにはどのような条件が必要であるかを考えてみよう．ただし $\boldsymbol{q} = (q_{1x}, q_{1y}, \cdots, q_{Nz})$ 及び $\boldsymbol{p}$ は $3N$ 次元ベクトルである．質量を m，ハミルトニアンから得られる力を $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}) = -\partial H/\partial \boldsymbol{q}$ とし，ランジュバン方程式のように緩和項をつけてみる．従って運動方程式は

$$\dot{\boldsymbol{q}} = \frac{\boldsymbol{p}}{m}, \quad \dot{\boldsymbol{p}} = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}) - \zeta \boldsymbol{p} \tag{8.1}$$

となる．ランジュバン方程式との違いは摩擦係数 ζ は正定値とは限らず，また熱揺動力がない点である．ここで正準分布を得るためには ζ の時間発展が必要である．

対象にしている系を $(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, \zeta)$ の力学系と考えると相空間での連続の式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}} \cdot (f\dot{\boldsymbol{q}}) + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}} \cdot (f\dot{\boldsymbol{p}}) + \frac{\partial (f\dot{\zeta})}{\partial \zeta} = 0 \tag{8.2}$$

となる．ここで分布関数 $f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, \zeta, t)$ は定常状態で正準確率分布 ($\propto e^{-\beta H}$) と ζ だけで決まる未知関数 $g(\zeta)$ の積となる．正準分布が定常であるためには $\partial_t f = 0$ である必要がある．$\partial_{\boldsymbol{q}} f = -\beta \partial_{\boldsymbol{q}} H f = \beta \boldsymbol{F} f$, $\partial_{\boldsymbol{p}} f = -\beta \partial_{\boldsymbol{p}} H f = -\beta \boldsymbol{p} f/m$ 及び $\partial_{\boldsymbol{p}} \cdot \dot{\boldsymbol{p}} = -3N\zeta$ に注意すると (8.2) 式は

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}} \cdot (f\dot{\boldsymbol{q}}) + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}} \cdot (f\dot{\boldsymbol{p}}) + \frac{\partial (f\dot{\zeta})}{\partial \zeta} \\ &= \beta \frac{\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{F}}{m} f - \left[\beta \frac{\boldsymbol{p}}{m} \cdot (\boldsymbol{F} - \zeta \boldsymbol{p}) f \right] - 3N\zeta f + \dot{\zeta} \frac{d \ln g}{d\zeta} f = 0 \end{aligned} \tag{8.3}$$

となる[*6]．

平衡分布として g は正規分布に従うことが期待されるので

$$g(\zeta) \propto e^{-\zeta^2 \tau^2/2}, \quad f_{eq}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, \zeta) \propto \exp(-\beta H) \exp(-\zeta^2 \tau^2/2) \tag{8.4}$$

としてよいだろう．この g を ζ の非定常問題にも用いると ζ の時間発展は

---

*4） 能勢氏は慶応大学教授だったが 2005 年に逝去された．原論文は，S. Nosé, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984), W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).

*5） ゆらぎの定理そのものは詳細釣合を仮定すればランジュバン熱浴でも成立する．

*6） ここで $\partial\dot{\zeta}/\partial\zeta = 0$ と仮定している．この仮定は (8.5) 式によって正当化される．

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{\tau^2}\left(\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}}{mkT} - 3N\right) \tag{8.5}$$

となる．このように ζ は全系の運動エネルギー $K \equiv \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}/(2m)$ に対して等分配則 $K = 3NkT/2$ を充たす状態に緩和する．

この Nosé-Hoover 熱浴は平衡への緩和が保証されていて，かつ $(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t) \to (\boldsymbol{q}, -\boldsymbol{p}, -t)$ という時間反転に関して運動方程式 (8.1) 及び (8.5) が不変である特徴を持つ．また熱浴とのカップリングはここで考えたように全粒子と同じウェートでカップリングする必要はない．むしろ壁との粒子のみとカップルするように設定する方が物理的である．それらのカップリングは考えている物理的状況に応じて変更可能である．

さて熱浴をつけた系は通常のエネルギー

$$H(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}) = \frac{p^2}{2m} + \boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{q}) \tag{8.6}$$

は保存しない．ただし $\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{q})$ はポテンシャルエネルギーを表す．実際

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{\zeta}{m}p^2 \tag{8.7}$$

であることは容易に確かめられる．またリュウビル方程式は

$$\frac{\partial f(\Gamma, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}}\cdot(\dot{\boldsymbol{q}}f) - \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}}\cdot(\dot{\boldsymbol{p}}f) \tag{8.8}$$

と書けるはずである．それを

$$\frac{df(\Gamma, t)}{dt} = -\Lambda f(\Gamma, t) \tag{8.9}$$

と書き直してみる．ただし $df/dt \equiv \partial_t f + \dot{\boldsymbol{q}}\cdot\partial_{\boldsymbol{q}} f + \dot{\boldsymbol{p}}\cdot\partial_{\boldsymbol{p}} f$ である．(8.8), (8.9) の比較から $\Lambda \equiv \partial_{\boldsymbol{q}}\cdot\dot{\boldsymbol{q}} + \partial_{\boldsymbol{p}}\cdot\dot{\boldsymbol{p}} = -3N\zeta$ は軌道拡大率に他ならない．(8.9) 式の意味するところは熱浴をつけた可逆力学系では位相体積が保存量でなくなったということである．

8.2 ゆらぎの定理

8.2.1 ゆらぎの定理とは

ゆらぎの定理 (Fluctuation Theorem) は前節で触れたように位相体積が保存しない熱浴とカップルした系に対して成立する定理である．もしゆらぎの定理がエントロピーの増加だけに触れたのであれば，それは余り意味がないだろう．しかしこの定理では熱力学第二法則の破れを許したエントロピーが減るプロセス（時間反転したプロセス）でも適用可能なのである．

ゆらぎの定理には遷移過程のゆらぎの定理 (Transient Fluctuation Theorem=TFT) と定常過程のゆらぎの定理 (Steady State Fluctuation Theorem=SSFT) の 2 種類が存在する．

定理 7（ゆらぎの定理）　エントロピー生成率を $\sigma(t)$ とし，その時間平均 $\bar{\sigma}_t \equiv (1/t)\int_0^t ds\sigma(s)$ とすると TFT は

$$\frac{P(\bar{\sigma}_t = A)}{P(\bar{\sigma}_t = -A)} = \exp[At] \tag{8.10}$$

と表され，SSFT は

$$\lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \ln \frac{P(\bar{\sigma}_t = A)}{P(\bar{\sigma}_t = -A)} = A \tag{8.11}$$

である．ただし $P(\sigma_t = A)$ は σ_t を $(A, A + dA)$ の範囲に見出す確率であり，$P(\sigma_t = -A)$ は σ_t を $(-A, -A - dA)$ の範囲に見出す確率である．

ここでロシュミットのパラドックスを思い出そう．彼が指摘したのは位相空間上の各軌道には時間反転をした反軌道が存在し，通常の軌道でエントロピーが増えるなら，その反軌道上ではエントロピーは減るということであった．一方 (8.10) 式ではエントロピーが減る確率は有限であることを示している．同時にその確率がゆらぎの定理に従って決まるという著しい性質を持っている．

8.2.2 TFT の証明

さてゆらぎの定理の証明をしてみよう．まずは TFT に関する証明からである．今確率 $P(\delta V_\Gamma(\Gamma_t, t))$ を位相点 Γ_t が時刻 t に微小位相体積

$$\delta V_\Gamma = \lim_{\delta \boldsymbol{q}, \delta \boldsymbol{p} \to 0} \delta \boldsymbol{q} \delta \boldsymbol{p} \tag{8.12}$$

に見出される確率とする．分布関数 $f(\Gamma_t, t)$ は時刻 t に単位位相体積中に Γ_t が見出される確率なので

$$P(\delta V_\Gamma(\Gamma_t, t)) = f(\Gamma_t, t)\delta V_\Gamma(\Gamma_t, t) \tag{8.13}$$

という関係式で $P(\delta V_\Gamma(\Gamma_t, t))$ と結ばれる．一方 (8.9) 式より

$$f(\Gamma_t, t) = \exp\left[-\int_0^t ds\Lambda(\Gamma_s)\right] f(\Gamma_0, 0) \tag{8.14}$$

である．粒子と共に動く座標系で成り立つ確率の保存と (8.13), (8.14) より

$$\delta V_\Gamma(\Gamma_t, t) = \exp\left[\int_0^t ds\Lambda(\Gamma_s)\right] \delta V_\Gamma(\Gamma_0, 0) \tag{8.15}$$

となる．

TFT は時間反転に対してエントロピー生成率の確率分布がどう変わるかを議論している．時間反転演算子 M^T を

$$M^T(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}) \equiv (\boldsymbol{q}, -\boldsymbol{p}) \tag{8.16}$$

によって定義する．また $\Gamma(0;t)$ を初期条件 Γ_0 で，時刻 t に Γ_t になる軌跡とし，その時間反転を

$$\Gamma^*(0;t) \equiv M^T\Gamma(0;t), \quad \Gamma_0^* = M^T\Gamma_t \tag{8.17}$$

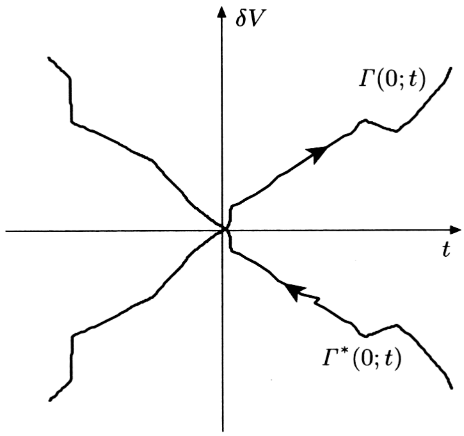


図 8.1 位相空間 (q,p) 上の軌道 $\Gamma(0;t)$ と時間反転した $\Gamma^*(0;t)$ の模式図．時刻 t で反転すると $p \to -p$ となる．そこを逆にたどって初期状態に戻る．可逆なので順時間発展をする位相体積は反転軌道のものと $t/2$ で等しくなる．

とする．既に示した通り熱浴の存在によって位相体積は保存しないが，時間発展そのものは可逆である．時刻 t での $\boldsymbol{q}$ を $\boldsymbol{q}_t$ と表記し $\Gamma_t \equiv (\boldsymbol{q}_t, \boldsymbol{p}_t)$ の時間発展を考えると $\dot{\Gamma}_t = (\dot{\boldsymbol{q}}_t \cdot \partial_{\boldsymbol{q}_t} + \dot{\boldsymbol{p}}_t \cdot \partial_{\boldsymbol{p}_t})\Gamma_t \equiv iL(\Gamma_t)\Gamma_t$ となる．ただし $iL(\Gamma_t)$ はリュウビル演算子である．そうすれば

$$\Gamma_t = \exp[iL(\Gamma_{t/2})t/2]\Gamma_{t/2} = \exp[iL(\Gamma_0)t]\Gamma_0 \tag{8.18}$$

とも書ける．

ここで図 8.1 において，軌跡を時刻 $t/2$ で反転させることを考えてみよう．(8.18) より明らかに

$$\begin{aligned}\Gamma_0^* &= \exp[-iL(\Gamma_{t/2}^*)t/2]\Gamma_{t/2}^* = M^T\{\exp[iL(\Gamma_{t/2})t/2]\Gamma_{t/2}\} \\ &= M^T\Gamma_t\end{aligned} \tag{8.19}$$

が成り立つ．一方，時間反転操作のヤコビアン (Jacobian) は 1 なので $\delta V_\Gamma(\Gamma_{t/2}) = \delta V_\Gamma(\Gamma_{t/2}^*)$ である．今，時刻 $t/2$ で反転させた Γ^* と，反転させない Γ を用意し，この状態から時間反転によって時刻 0 に戻った系と順方向へ t まで時間発展した系を比べる．運動方程式が時間反転対称性を持つ可逆力学系を論じているので，$\delta V_\Gamma(\Gamma_t) = \delta V_\Gamma(\Gamma_0^*)$ が成立する．よって

$$\begin{aligned}\frac{P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0))}{P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0^*))} &= \frac{f(\Gamma_0,0)\delta V_\Gamma(\Gamma_0)}{f(\Gamma_0^*,0)\delta V_\Gamma(\Gamma_0^*)} \\ &= \frac{f(\Gamma_0,0)\delta V_\Gamma(\Gamma_0)}{f(\Gamma_0^*,0)\delta V_\Gamma(\Gamma_t)} \\ &= \frac{f(\Gamma_0,0)}{f(\Gamma_t,0)}\exp\left(-\int_0^t ds\Lambda(\Gamma_s)\right)\end{aligned} \tag{8.20}$$

となる．(8.20) 式を導く際に (8.15) 式，(8.19) 式を用いた他に (i) 初期分布が時間反転対称 $f(\Gamma,0) = f(M^T(\Gamma),0)$，(ii) 時間発展方程式が時間反転対称，

(iii) 任意の初期分布 Γ_0 に対して $f(M^T(\Gamma_t),0) \neq 0$ が保証されていること等が仮定されている．

ここで散逸関数

$$\bar{\Omega}_t t = \int_0^t ds\Omega(\Gamma_s) \equiv \ln \frac{P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0))}{P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0^*))}$$
$$= \ln \frac{f(\Gamma_0,0)}{f(\Gamma_t,0)} - \int_0^t ds\Lambda(\Gamma_s) \tag{8.21}$$

を導入する．(5.1) 式を見れば分かる通り，位相体積とエントロピーが直結していることから $\bar{\Omega}_t$ がエントロピー生成率とほぼ同じ意味を持つことは明らかである．そこで $P(\bar{\Omega}_t = A)$ と $P(\bar{\Omega}_t = -A)$ の比を計算してみる．そのために初期位相空間を $\{\Gamma_0^{(i)}\}$ を中心とする小領域 $\{\delta V_\Gamma\}$ に分割してみる．ただし i は分割領域の番号を表す整数である．従って

$$\begin{aligned}
\ln \frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} &= \ln \frac{\sum_{i|\bar{\Omega}_{t,i}=A} P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0^{(i)}))}{\sum_{i|\bar{\Omega}_{t,i}=-A} P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0^{(i)}))} \\
&= \ln \frac{\sum_{i|\bar{\Omega}_{t,i}=A} P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0^{(i)}))}{\sum_{i|\bar{\Omega}_{t,i}=A} P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0^{(i)*}))} \\
&= \ln \frac{\sum_{i|\bar{\Omega}_{t,i}=A} P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0^{(i)}))}{\sum_{i|\bar{\Omega}_{t,i}=A} \frac{f(\Gamma_t^{(i)})}{f(\Gamma_0^{(i)})} \exp[\int_0^t ds\Lambda(\Gamma_s^{(i)})] P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0^{(i)}))} \\
&= \ln \frac{\sum_{i|\bar{\Omega}_{t,i}=A} P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0^{(i)}))}{\sum_{i|\bar{\Omega}_{t,i}=A} \exp(-\bar{\Omega}_{t,i} t) P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0^{(i)}))} \\
&= At
\end{aligned} \tag{8.22}$$

が成り立つ．ただし $\displaystyle\sum_{i|\bar{\Omega}_{t,i}=A}$ は和は分割して領域で $\bar{\Omega}_{t,i} = A$ を充たすように行うことを表している．従って最後の変形で指数関数の部分を和の外に出すことが可能になっている．ここで 2 行目では初期分布の時間反転を行い $\bar{\Omega}_{t,i} = -A$ を $\bar{\Omega}_{t,i} = A$ につけかえている．また 3 行目に変形するときに (8.20)，4 行目の変形に (8.21) を用いた．これで TFT

$$\frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = \exp[At] \tag{8.23}$$

が成り立ち，$\bar{\Omega}_t$ がエントロピー生成率の時間平均を与えることも明確になった．

8.2.3 SSFT の証明

前節での TFT での平均操作は初期分布に対して行った．しかし系が定常状態に達した後では初期時間を初期条件を忘れる時刻 τ_R で代用してもよいだろう．従って

$$\bar{\Omega}(\tau_R, t) \equiv \frac{1}{t-\tau_R} \int_{\tau_R}^t ds\Omega(s) \simeq \bar{\Omega}_t \tag{8.24}$$

が成立する．この系では TFT として (8.23) が成立すると考えられるので

$$\lim_{t/\tau_R\to\infty}\frac{1}{t}\ln\frac{P(\bar{\Omega}\,(\tau_R,t)=A)}{P(\bar{\Omega}\,(\tau_R,t)=-A)}=A \tag{8.25}$$

と書き換えることが可能である．従って $t\gg\tau_R$ という時間領域では

$$\lim_{t/\tau_R\to\infty}\frac{1}{t}\ln\frac{P(\bar{\Omega}_{\,t,ss}=A)}{P(\bar{\Omega}_{\,t,ss}=-A)}=A \tag{8.26}$$

となる．ただし $\bar{\Omega}_{\,t,ss}$ は基本的には $\bar{\Omega}\,(\tau_R,t)$ と同じだが緩和時間 τ_R より後で系が定常化した後での平均値である．

8.3 線形応答理論との関係

ゆらぎの定理を平衡近傍で適用すると古典系の線形応答理論が導かれる*7)．線形応答理論は既に 4 章で表れ，9 章で詳しく説明することから分かる通り非平衡輸送現象の最も基本的かつ重要な理論であり，ゆらぎの定理がそれを含んだものであることは非線形領域での輸送現象の記述に有効な理論であることを示唆する．以下でごく簡単にその概略を説明する．

8.3.1 定常伝導系のゆらぎの定理

線形応答理論は電気伝導，熱伝導，粘性等を議論していることから分かるように，その成立には外場と散逸のバランスした定常状態が実現することが必要である．今，熱浴をつけた粒子と何もついていない粒子の混合系を考えてみよう．単に Nosé-Hoover 熱浴 (8.1) をつけただけでは (8.7) に見るように散逸があるだけなので，方程式を

$$\dot{\boldsymbol{q}}_i=\frac{\boldsymbol{p}_i}{m}+C_i\boldsymbol{F}_{ex},\quad \dot{\boldsymbol{p}}_i=\boldsymbol{F}_i(\boldsymbol{q})+D_i\boldsymbol{F}_{ex}-S_i\zeta\boldsymbol{p}_i \tag{8.27}$$

に変更してみる．ここで $\boldsymbol{q}_i$, $\boldsymbol{p}_i$ はそれぞれ粒子 i の位置と運動量であり，C_i, D_i, $\boldsymbol{F}_{ex}$ はそれぞれカップリングと外力である．また力 $\boldsymbol{F}_i$ はポテンシャル力 $\boldsymbol{F}_i=-\partial\Phi/\partial\boldsymbol{q}$ を表し，熱浴の粒子については $S_i=1$，そうでない粒子については $S_i=0$ とする．この系で

$$\frac{\partial H}{\partial\boldsymbol{q}_i}=-\boldsymbol{F}_i,\quad \frac{\partial H}{\partial\boldsymbol{p}_i}=\frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \tag{8.28}$$

に注意するとハミルトニアンの時間微分は

$$\frac{dH}{dt}=\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\cdot D_i-\boldsymbol{F}_iC_i\right)\cdot\boldsymbol{F}_{ex}-\sum_{i=1}^{N}S_i\frac{\zeta}{m}{\boldsymbol{p}_i}^2 \tag{8.29}$$

となる．ここで熱浴と結合している粒子は等分配則

$$\sum_{i=1}^{N}S_i\frac{{\boldsymbol{p}_i}^2}{2m}=\frac{3N_w}{2}kT \tag{8.30}$$

*7) D. J. Evans and D. J. Searles, Phys. Rev. E **52**, 5839 (1995).

を充たすように緩和しているものとする．ただし N_w は熱浴と結合している粒子の総数である．(8.30) 式を用いると (8.29) 式の最終項は書き換えられて，非定常の場合も含めたハミルトニアンの時間発展は

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot D_i - \boldsymbol{F}_i C_i \right) \cdot \boldsymbol{F}_{ex} - 3N_w \zeta kT \tag{8.31}$$

となる．

ここで外力によるエネルギーの増加に対して負になるようにカレント $\boldsymbol{J}$ の向きを設定し，

$$\dot{H}_{ad} \equiv -\boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{F}_{ex} V = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot D_i - \boldsymbol{F}_i C_i \right) \cdot \boldsymbol{F}_{ex} \tag{8.32}$$

によって断熱的エネルギー変化率 $\dot{H}_{ad}$ を導入する．ここで V は系の体積である．(8.31) 式と (8.32) 式を組み合わせると

$$\dot{H} = -\boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{F}_{ex} V - 3N_w \zeta kT \tag{8.33}$$

が成り立つ．

さて等温系で，運動エネルギーを $K(\Gamma)$，初期運動エネルギーを K_0 とする．すると初期分布関数は

$$f_K(\Gamma_0) \equiv f(\Gamma_0, 0) = \frac{\exp[-\beta H(\Gamma_0)]\delta(K(\Gamma_0) - K_0)}{\int d\Gamma \exp[-\beta H(\Gamma_0)]\delta(K(\Gamma_0) - K_0)} \tag{8.34}$$

である．これを (8.15) 式に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0))}{P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0^*))} &= \frac{f_K(\Gamma_0)\delta V_\Gamma(\Gamma_0, 0)}{f_K(\Gamma_0^*)\delta V_\Gamma(\Gamma_0^*, 0)} \\ &= \frac{e^{-\beta H(\Gamma_0)}}{e^{-\beta H(\Gamma_t)}} \exp\left(-\int_0^t ds \Lambda(\Gamma_s) \right) \\ &= \exp\left(\beta \int_0^t ds \dot{H}(\Gamma_s) \right) \exp\left(-\int_0^t ds \Lambda(\Gamma_s) \right) \end{aligned} \tag{8.35}$$

を得る．ここで (8.20) 式を導くときと同様に $H(\Gamma_0{}^*) = H(\Gamma_t)$, $\delta V_\Gamma(\Gamma_0) = \delta V_\Gamma(\Gamma_t)$, $K(\Gamma_0{}^*) = K(\Gamma_t)$ 及びハミルトニアンの時間変化が

$$H(\Gamma_t) = H(\Gamma_0) + \int_0^t ds \dot{H}(\Gamma_s) \tag{8.36}$$

で与えられることを用いた．

(8.21), (8.35), (8.33) 式及び

$$\Lambda = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}_i} \cdot \dot{\boldsymbol{q}}_i + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i} \cdot \dot{\boldsymbol{p}}_i \right) = -3N_w \zeta \tag{8.37}$$

より“エントロピー生成率”は

$$\Omega = \frac{d}{dt} \ln \frac{P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0))}{P(\delta V_\Gamma(\Gamma_0{}^*))} = \beta \dot{H} - \Lambda(\Gamma) = -\beta V \boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{F}_{ex} \tag{8.38}$$

となる．ただしこの右辺が定数かつ $\boldsymbol{F}$ とカレント $\boldsymbol{J}$ が平行であれば $\bar{\Omega} = -\beta V F_{ex} J$ となり，このときのゆらぎの定理は

$$\frac{P(\bar{J}_t = A)}{P(\bar{J}_t = -A)} = \exp[-AtF_{ex}\beta V] \tag{8.39}$$

あるいは

$$\lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \ln\left(\frac{P(\bar{J}_t = A)}{P(\bar{J}_t = -A)}\right) = -A\beta V F_{ex} \tag{8.40}$$

となる．

8.3.2 グリーン・久保公式

ゆらぎの定理は4章で既に登場し，9章で詳しく紹介する線形応答理論と深い関係がある．線形応答理論では輸送係数をカレントの時間相関で表していた．この関係式を一般化して定式化したM. S. Green，中野藤生，久保亮五等の名前を冠してグリーン・久保 (Green-Kubo) 公式あるいは中野・久保公式と呼ばれる．ここでは慣例にならってグリーン・久保公式と呼ぶことにする．

グリーン・久保 (Green-Kubo) 公式を導くには状態が平衡近傍にあり，分布関数が平衡分布関数に従うことを用いる．外場 F_{ex} が存在するときに，標準偏差 σ_J の正規分布は $p(J) \propto \exp[-(J - \langle J\rangle_{F_{ex}})^2/2\sigma_J{}^2]$ であることから

$$\lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \ln\left(\frac{P(\bar{J}_t = A)}{P(\bar{J}_t = -A)}\right) = \lim_{t\to\infty} \frac{2A\langle J\rangle_{F_{ex}}}{t\sigma_J{}^2(t, F_{ex})} \tag{8.41}$$

となる．ここで $\langle\cdots\rangle_{F_{ex}}$ は外場 F_{ex} があるときのアンサンブル平均である．(8.40) 式と比較すれば

$$\frac{2\langle J\rangle_{F_{ex}}}{t\sigma_J{}^2} = -AVF_{ex}\beta \tag{8.42}$$

が成り立っていることになる．ここで分散は時間平均の定義より

$$\begin{aligned}\sigma_J{}^2(t, F_{ex}) &= \langle(\bar{J}(t) - \langle J\rangle_{F_{ex}})^2\rangle_{F_{ex}} \\ &= \frac{1}{t^2}\int_0^t ds_1 \int_0^t ds_2 \langle \Delta J(s_1)\Delta J(s_2)\rangle_{F_{ex}}\end{aligned} \tag{8.43}$$

で与えられる．ただし $\Delta J = \bar{J} - \langle J\rangle_{F_{ex}}$ である．(8.42) 式から輸送係数 $L(0)$ は

$$\begin{aligned}L(0) &= \lim_{F_{ex}\to 0} L(F_{ex}) = -\lim_{F_{ex}\to 0} \frac{\langle J\rangle_{F_{ex}}}{F_{ex}} \\ &= \lim_{t\to\infty} \frac{1}{2}\beta V t\sigma_J{}^2(t, F_{ex} = 0)\end{aligned} \tag{8.44}$$

となる．

一方，分散 (8.43) を用いるとウィーナー・ヒンチンの定理を導くときと全く同様の計算によって

$$\lim_{t\to\infty} t\sigma_J{}^2(t, F_{ex}) = 2\lim_{t\to\infty} \frac{1}{t}\int_0^t d\tau (t-\tau)\langle \Delta J(\tau)\Delta J(0)\rangle_{F_{ex}} \tag{8.45}$$

と変形できる．一方，$\tilde{L}'_J(s, F_{ex}) \equiv d\tilde{L}_J(s, F_{ex})/ds$ 等を用いて

$$\begin{aligned}\tilde{L}_J(s, F_{ex}) &\equiv \beta V \int_0^\infty dt e^{-st}\langle \Delta J(t)\Delta J(0)\rangle_{F_{ex}} \\ &= \tilde{L}_J(0, F_{ex}) + s\tilde{L}'_J(0, F_{ex}) + \cdots\end{aligned} \tag{8.46}$$

を導入し，$s \to 0$ の展開での各項を比較することで

$$\lim_{t\to\infty} t{\sigma_J}^2(t, F_{ex}) = \frac{2\tilde{L}_J(0, F_{ex})}{\beta V} + \lim_{t\to\infty} \frac{2\tilde{L_J}'(0, F_{ex})}{\beta V t}$$
$$= \frac{2\tilde{L}_J(0, F_{ex})}{\beta V} \tag{8.47}$$

となる．言うまでもなく

$$L(0) = \lim_{F_{ex}\to 0} L(F_{ex}) = \tilde{L}_J(0,0) = \beta V \int_0^\infty dt \langle J(0)J(t)\rangle_0 \tag{8.48}$$

となる．ただし $\langle J\rangle_0 \equiv \lim_{F_{ex}\to 0}\langle J\rangle_{F_{ex}} = 0$ を用いた．式 (8.48) はよく知られたグリーン・久保公式に他ならない．

8.4 Jarzynski 等式との関係

5 章で非平衡仕事定理として Jarzynski 等式を紹介した．5 章で紹介したダイナミックスは基本的に初期条件で熱浴と接していたものが，ある時点で熱浴から切り離されて決定論的な運動方程式に従って運動する場合に成り立つ式であった．しかし Jarzynski 等式自体は運動中に熱浴と相互作用しながら運動する場合も成り立つ．

ランジュバン方程式系での Jarzynski 等式の証明は演習問題 8.1 で議論する．また温度の異なる 2 自由度ランジュバン系，例えば

$$\ddot{x} = -\gamma_1 \dot{x} - k(x-y) + \xi_1(t), \tag{8.49}$$

$$\ddot{y} = -\gamma_2 \dot{y} - k(y-x) + \xi_2(t) \tag{8.50}$$

かつ $\langle\xi_i(t)\rangle = 0$, $\langle\xi_i(t)\xi_j(t')\rangle = 2\gamma_i\beta_i^{-1}\delta_{ij}\delta(t-t')$ に対しては有効温度

$$\beta_{eff} = \frac{\gamma_1+\gamma_2}{\gamma_1\beta_1+\gamma_2\beta_2}\beta_1\beta_2 \tag{8.51}$$

となるべきことが指摘されている*8)．

さてこのように熱浴中で運動している系ではゆらぎの定理から Jarzynski 等式が導かれる*9)．その内容をここで紹介しよう*10)．

繰り返しになる部分もあるが，改めて設定を説明しよう．考えている部分系は，運動方程式が時間反転対称性を持つ熱浴とカップルしているとする（8.1 節参照）．系の粒子の位相変数を $\boldsymbol{z}_t = (\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$，制御パラメータを λ とし，熱浴粒子の位相変数を $\boldsymbol{y}_t = (\boldsymbol{q}^{bath}, \boldsymbol{p}^{bath})$ とする．ここで全系の位相変数は $\Gamma_t = (\boldsymbol{z}_t, \boldsymbol{y}_t)$ とし，全系のハミルトニアンは系のハミルトニアン $H_\lambda(\boldsymbol{z}_t)$，熱浴のハミルトニアン $\mathcal{H}(\boldsymbol{y}_t)$ 及び相互作用ハミルトニアン $h_{int}(\Gamma_t)$ からなる：

---

*8) T. Hatano, Phys. Rev. E **60**, R5017 (1999).

*9) G. E. Crooks, Phys. Rev. E **60**, 2721 (1999), C. Maes, Séminarie Poincaré, **2**, 29 (2003) 等.

*10) ここでは C. Jarzynski, J. Stat. Phys. **98**, 77(2000) に従う．議論は多少理想化している．

$$H_\lambda^{tot}(\varGamma_t) = H_\lambda(\boldsymbol{z}_t) + \mathcal{H}(\boldsymbol{y}_t) + h_{int}(\varGamma_t). \tag{8.52}$$

またハミルトニアンは時間反転対称性

$$\begin{aligned} H_\lambda(\boldsymbol{z}_t^*) &= H_\lambda(\boldsymbol{z}_t), \quad \mathcal{H}(\boldsymbol{y}_t^*) = \mathcal{H}(\boldsymbol{y}_t), \\ h_{int}(\varGamma_t^*) &= h_{int}(\varGamma_t) \end{aligned} \tag{8.53}$$

を持つとする．

5 章での議論と同様に時間 τ の間に系が熱浴から吸収する熱量 Q を

$$Q \equiv -\int_0^\tau dt \dot{\boldsymbol{y}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial y} \tag{8.54}$$

で定義する．この熱の定義は (5.43) 式と本質的に同じであるが熱浴の自由度に注目し，熱浴から流れ出るエネルギーという表現法になっている．初期条件として熱浴はカノニカル分布に従うとする．従って分布は

$$P(\boldsymbol{y}_0) = \frac{1}{Y} e^{-\beta \mathcal{H}(\boldsymbol{y}_0)} \tag{8.55}$$

で表される．ここで $Y = \int d\boldsymbol{y} e^{-\beta \mathcal{H}}$ である．

位相変数の時間発展を

$$\varGamma_t = \hat{\varGamma}_+^t(\varGamma_0) = (\hat{\boldsymbol{z}}_+^t(\varGamma_0), \hat{\boldsymbol{y}}_+^t(\varGamma_0)) \tag{8.56}$$

と記そう．最初の $\varGamma_t$ という記号は単に時刻 t の位相変数という意味合いだが $\hat{\varGamma}_+^t(\varGamma_0)$ は初期条件 $\varGamma_0$ から出発して時間 t だけ時間を増やしたときの位相変数の発展という意味であり，厳密に言えば両者は等値できないものである．

系の初期状態が $\boldsymbol{z}_0$ であり，時間 τ 後に状態 $\boldsymbol{z}_\tau$ になり，その間のエントロピー生成が $\varDelta S$ である遷移確率を $P_+(\boldsymbol{z}_\tau, \varDelta S|\boldsymbol{z}_0)$ とすると

$$\begin{aligned} P_+(\boldsymbol{z}_\tau, \varDelta S|\boldsymbol{z}_0) &= \int d\boldsymbol{y}_0 P(\boldsymbol{y}_0)\delta(\boldsymbol{z}_\tau - \hat{\boldsymbol{z}}_+^\tau(\varGamma_0)) \\ &\quad \times \delta(\varDelta S - \varDelta \hat{S}_+(\varGamma_0)) \\ &= \int d\varGamma_0 P(\boldsymbol{y}_0)\delta(\boldsymbol{z}_0 - \hat{\boldsymbol{z}}_+^0(\varGamma_0)) \\ &\quad \times \delta(\boldsymbol{z}_\tau - \hat{\boldsymbol{z}}_+(\varGamma_0)) \\ &\quad \times \delta(\varDelta S - \varDelta \hat{S}_+(\varGamma_0) \end{aligned} \tag{8.57}$$

となる．ここで $\hat{\boldsymbol{z}}_+^0(\varGamma_0) = \boldsymbol{z}_0$ という初期状態での恒等式を用いた．

また (8.54), (8.55) 式より

$$\begin{aligned} P(\boldsymbol{y}_0) &= \frac{P(\boldsymbol{y}_0)}{P(\boldsymbol{y}_\tau)} p(\boldsymbol{y}_\tau) \\ &= \exp[-\beta\{\mathcal{H}(\boldsymbol{y}_0) - \mathcal{H}(\boldsymbol{y}_\tau)\}] P(\boldsymbol{y}_\tau) \\ &= \exp[-\beta Q] P(\boldsymbol{y}_\tau) \\ &= \exp[\varDelta \hat{S}_+(\varGamma_0)/k] P(\boldsymbol{y}_\tau) \end{aligned} \tag{8.58}$$

が成り立つ．ただし熱浴は常に一定の温度を保ち続けるとする．また系の吸熱量（=熱浴の発熱量）を温度で割ったものが系のエントロピー変化であること

も用いている．(8.58) 式を (8.57) 式に代入すると

$$P_+(\boldsymbol{z}_\tau, \Delta S|\boldsymbol{z}_0) = e^{\Delta S/k}\int d\Gamma_0 P(\boldsymbol{y}_\tau)\delta(\boldsymbol{z}_0 - \hat{\boldsymbol{z}}_+^0(\Gamma_0))\delta(\boldsymbol{z}_\tau - \hat{\boldsymbol{z}}_+^\tau(\Gamma_0)) \times \delta(\Delta S - \Delta\hat{S}_+(\Gamma_0)) \tag{8.59}$$

となる．

さて力学変数を時刻 τ まで時間発展させた段階で時間反転する操作 $\Gamma_\tau^* = ((\boldsymbol{q}_\tau, -\boldsymbol{p}_\tau), (\boldsymbol{q}_\tau^{bath}, -\boldsymbol{p}_\tau^{bath}))$ を考える．このとき明らかに

$$\hat{\Gamma}_-^t(\Gamma_\tau^*) = (\hat{\Gamma}_+^{\tau-t}(\Gamma_0))^*, \quad \hat{\boldsymbol{z}}_-^t(\Gamma_\tau^*) = [\hat{\boldsymbol{z}}_+^{\tau-t}(\Gamma_0)]^* \tag{8.60}$$

という式が成り立つ．またエントロピーに関しては時間反転によって

$$\Delta\hat{S}_-(\Gamma_\tau^*) = -\Delta\hat{S}_+(\Gamma_0) \tag{8.61}$$

となる．ただし (8.60), (8.61) 式で添え字のマイナスは時間が減る方向に進むことを表している．(8.53) 式より $P(\boldsymbol{y}_\tau) = P(\boldsymbol{y}_\tau^*)$ が成り立つので，(8.59) 式のデルタ関数の引数を時間反転した条件式に置き換えると

$$P_+(\boldsymbol{z}_\tau, \Delta S|\boldsymbol{z}_0) = e^{\Delta S/k}\int d\Gamma_0 P(\boldsymbol{y}_\tau^*)\delta(\boldsymbol{z}_0^* - \hat{\boldsymbol{z}}_-^\tau(\Gamma_\tau^*))\delta(\boldsymbol{z}_\tau^* - \hat{\boldsymbol{z}}_-^0(\Gamma_\tau^*)) \times \delta(\Delta S + \Delta\hat{S}_-(\Gamma_\tau^*)) \tag{8.62}$$

となる．ここで時間反転操作で位相体積は不変であることとリュウビルの定理 $d\Gamma_0 = d\Gamma_\tau$ を考慮すると

$$\begin{aligned}
&P_+(\boldsymbol{z}_\tau, \Delta S|\boldsymbol{z}_0)\\
&= e^{\Delta S/k}\int d\Gamma_\tau^* P(\boldsymbol{y}_\tau^*)\delta(\boldsymbol{z}_0^* - \hat{\boldsymbol{z}}_-^\tau(\Gamma_\tau^*))\delta(\boldsymbol{z}_\tau^* - \hat{\boldsymbol{z}}_-^0(\Gamma_\tau^*))\delta(\Delta S + \Delta\hat{S}_-(\Gamma_\tau^*))\\
&= e^{\Delta S/k}\int d\Gamma P(\boldsymbol{y})\delta(\boldsymbol{z}_0^* - \hat{\boldsymbol{z}}_-^\tau(\Gamma))\delta(\boldsymbol{z}_\tau^* - \hat{\boldsymbol{z}}_-^0(\Gamma))\delta(\Delta S + \Delta\hat{S}_-(\Gamma))\\
&= e^{\Delta S/k}\int d\boldsymbol{y} P(\boldsymbol{y})\delta(\boldsymbol{z}_0^* - \hat{\boldsymbol{z}}_-^\tau(\boldsymbol{z}_\tau^*, \boldsymbol{y}))\delta(\Delta S + \Delta\hat{S}_-(\boldsymbol{z}_\tau^*, \boldsymbol{y}))\\
&= e^{\Delta S/k}P_-(\boldsymbol{z}_0^*, -\Delta S|\boldsymbol{z}_\tau^*)
\end{aligned} \tag{8.63}$$

が成り立つ．

(8.63) 式はゆらぎの定理の一表現と考えられる．ここでは熱浴の粒子のダイナミックスを陽に考えなかったが，そこを完全に力学的に扱う際に参考になる理論形式である*11)．また通常のゆらぎの定理と異なる点は初期の力学変数と終状態の力学変数の間の遷移確率に対するエントロピー生成率に対する表現になっている点である．単純にエントロピー生成の確率に対する関係式より厳しい条件下でも成り立つ式になっている．

(8.63) 式を用いると Jarzynski 等式はすぐ導くことができる．(8.54) 式に戻って仕事とエネルギー変化の式を表すと

*11) もちろん単純に熱浴粒子が正準方程式に従うとしたら熱のやりとりは生まれない．

$$W = H_\tau(\boldsymbol{z}_\tau) - H_0(\boldsymbol{z}_0) + T\Delta S \tag{8.64}$$

となる．(8.63) 式と (8.64) 式を用いるとハミルトニアンの時間反転対称性 (8.53) と時間反転操作で位相体積要素が不変であることから

$$\begin{aligned}
\langle e^{-\beta W}\rangle &= \int d\boldsymbol{z}_0 \int d\boldsymbol{z}_\tau \int d(\Delta S) \frac{e^{-\beta H_0(\boldsymbol{z}_0)}}{Z_0} P_+(\boldsymbol{z}_\tau, \Delta S|\boldsymbol{z}_0) e^{-\beta W} \\
&= \frac{1}{Z_0}\int d\boldsymbol{z}_\tau \int d\boldsymbol{z}_0 \int d(\Delta S) P_-(\boldsymbol{z}_0^*, -\Delta S|\boldsymbol{z}_\tau^*) e^{-\beta H_\tau(\boldsymbol{z}_\tau)} \\
&= \frac{1}{Z_0}\int d\boldsymbol{z}_\tau^* \int d\boldsymbol{z}_0^* \int d(\Delta S) P_-(\boldsymbol{z}_0^*, -\Delta S|\boldsymbol{z}_\tau^*) e^{-\beta H_\tau(\boldsymbol{z}_\tau^*)} \\
&= \frac{1}{Z_0}\int d\boldsymbol{z}_\tau^* e^{-\beta H_\tau(\boldsymbol{z}_\tau^*)} = \frac{1}{Z_0}\int d\boldsymbol{z}_\tau e^{-\beta H_\tau(\boldsymbol{z}_\tau)} \\
&= \frac{Z_\tau}{Z_0} = e^{-\beta \Delta F}
\end{aligned} \tag{8.65}$$

となり Jarzynski 等式が導かれた*12)．もちろん，$\Delta F = -kT \ln Z_\tau / Z_0$ は初期状態と終状態のヘルムホルツの自由エネルギーの差である．

このように近年導かれた二つの恒等式であるゆらぎの定理と Jarzynski 等式には深い関係があり，その重要な役割を示唆している．実際ゆらぎの定理を用いて非線形領域での相反定理を導いた研究例もあり，今後急速に非平衡物理の捉え方が変化していく可能性を示している*13)．

8.5 コメント

ゆらぎの定理は最近の非平衡物理研究の中でも特筆すべきものである．実際，非平衡物理の研究史で最初から問題になった熱力学の第二法則とロシュミットのパラドックスに正面から取り組み曲がりなりにもその部分的解決をもたらした．しかし同時に幾つかの問題も提起しており，完全に問題を解決した訳ではない．

まずはゆらぎの定理では小さな系で熱力学の第二法則の破れを有限の確率で観測できるとした点に注目しよう．この事実は数値計算では古くから知られていたことであるし，その出現確率まで定量的に予言し，少なくとも数値実験との一致は極めて良い．

次にゆらぎの定理の枠内で不可逆性が生じるためには熱浴との相互作用が必要であった．また確率分布の比 (8.20) からエントロピー生成率を定義しているのでエントロピー生成が正になる確率が高いということはもともと軌道が Γ_t によって発展する確率の方が高いという条件を課したことと等価になっている．

このようにゆらぎの定理は非平衡物理にとって大きな前進であるが，力学と

*12) 遷移確率は，その言葉の定義から与えられた初期状態に対して遷移する先の状態を全て積分した際に 1 になる．

*13) D. Andrieux and P. Gaspard, J. Chem. Phys. **121**, 6167 (2004).

熱力学の第二法則の関係を完全に解決したことにはなっていない．また，ゆらぎ定理は平均値からのずれの法則を示しただけなので，それだけでは統計力学を構成することはできない点にも留意が必要である．更にゆらぎの定理の応用はどこにあって，量子系でのゆらぎの定理はどうあるべきか，時間発展中に熱浴の影響がない場合の Jarzynski 等式をどう理解すべきかといった問題を含めて多くの課題を提示しており，今後ともその意味合いを考えていく必要があると思われる．

演習問題

8.1　ランジュバン系での Jarzynski 等式を証明せよ．

第 9 章
線形応答理論

ここまでたびたび登場してきた線形応答理論を紹介する．ここでは電気伝導の問題を念頭に置き，ハミルトニアンに摂動が加わった場合にどのように線形応答理論が導かれるのかを詳細に紹介する．また線形応答理論の枠内で KMS 条件や揺動散逸関係式を議論する．最後に熱的摂動が加わったときの線形応答理論にも触れる．

9.1 線形応答論小史

さて既に様々な形で輸送係数をカレントの時間相関関数で表現できる公式が現れてきた．この法則は熱平衡系に外から微小な摂動を加えたときの応答論として一般論としてまとめることが可能である．この線形応答論によって得られた輸送係数の表式は既に述べたボルツマン方程式によって記述できる気体に限定されるものではなく，線形応答に限定すれば全ての系に適用できる法則である．

ここで簡単に線形応答論に至る歴史をまとめておこう*1)．アインシュタインによるブラウン運動の理論の後，ランジュバン (P. Langevin) によってランジュバン方程式が導入されたのが 1908 年である*2)．更に Johnson(1927)*3) は抵抗の両端に発生する揺動起電力を発見し，起電力のゆらぎと抵抗を結びつける Nyquist の定理は 1928 年に提案されている*4)．この Nyquist の定理は第二種揺動散逸関係式に他ならない．また既に触れたオンサーガーの相反定理は 1931 年に発表されている*5)．

一方，古典的なリュウビル方程式や量子論的なフォン・ノイマン方程式から粗

*1) 文献 [27], [29], [30] に沿っている．

*2) P. Langevin, C. R. Paris, **146**, 530 (1908).

*3) J. B. Johnson, Nature, **119**, 50 (1927).

*4) H. Nyquist, Phys. Rev. **31**, 101 (1928).

*5) L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931), *ibid*, **38**, 2265 (1931).

視化によってボルツマン方程式やフォッカー・プランク方程式を導くという研究が戦後の大きな流れとなった．その中で，よく知られているのは Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood, Yvon*6) による分布関数の BBGKY ヒエラルキーの存在であり，BBGKY ヒエラルキーの最低次である 1 体分布関数の時間発展において 2 体相関以下を無視したものが Boltzmann 方程式に対応するという事実である．一般に BBGKY ヒエラルキーでは分布関数の時間発展を解こうとするとより多体の分布関数の情報が必要になる．Kirkwood (1946,47) は更に研究を進めて，ブラウン運動における第二種揺動散逸関係式，すなわち揺動力の時間相関で摩擦係数を表現することも行っている．更に Nyquist の定理の量子系への拡張は Callen-Welton*7) によってなされ，揺動散逸定理*8) の名称も定着した．それを発展させて輸送係数と時間相関関数の間の一般論を論じたのは M.S. Green*9) であった．

実のところ，戦後暫くは非平衡統計力学の一大中心地は日本であった．当然，線形応答論の成立に対して果たした日本の役割は大きい．例えば熱揺動と輸送係数の間の一般論は高橋秀俊*10) によって世界に先駆けて論じられている．しかし高橋は，量子力学固有の観測問題の困難が絡むことを嫌って量子論の適用を行わなかった．またその後の彼の興味がどちらかと言えば回路論や計算機の構築にあったこともあり，彼はその後の線形応答論の発展とは距離を置いた*11)．むしろ，中心人物は久保亮五である．久保は冨田和久と協力して磁気共鳴の一般論を完成させた*12)．これは磁性体に振動磁場がかかったときの線形応答論であり，後年の線形応答論に必要な道具は殆ど含まれていた論文である．

いわゆる久保理論 (1957)*13) が国際的評価を受けたのは電気伝導率が電流のカノニカル相関で書けることを示した久保公式のためであった．しかしこの久保公式は先に中野藤生が 1955 年に発見している*14)．残念なことに中野は電気伝導の公式を導いたものの久保程評価されることはなかった．中野の他にも中

---

*6) J. Yvon, *La theorie statistique des fluides et l'equation détat* (Herman, Paris, 1937), J.G.Kirkwood, J. Chem. Phys. **3**, 3 (1935), *ibid* **7**, 919 (1939), M.Born and M.S.Green, Proc. Roy. Soc. London A **190**, 445 (1947), *A General Theory of Liquids* (Cambridge University Press, 1949), N.N. Bogoluibov, J. Phys. USSR **10**, 180 (1946).

*7) H.B. Callen and T. A. Welton, Phys. Rev. **83**, 34 (1951).

*8) 近年は揺動散逸定理を揺動散逸関係式と呼び直すことが多くなった．本書も近年の傾向に従う．

*9) M. S. Green, J. Chem. Phys. **20**, 1281 (1952), *ibid*, **22**, 398 (1954).

*10) H. Takahashi, J. Phys. Soc. Jpn. **7**, 439 (1952).

*11) 後に van Kampen によって繰り返される久保理論の問題点を，その論文が影も形もなかった 1953 年に指摘した慧眼は特筆すべきである．

*12) R. Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 888 (1954).

*13) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).

*14) 中野藤生，物性論研究 **84**, 25 (1955). H. Nakano, Prog. Theor. Phys. **15**, 77 (1956).

嶋貞雄[*15)], M. Lax[*16)], R.P. Feynman[*17)]等が同様の結論に到達していたようである．その中で久保亮五は，ミクロなハミルトニアンから出発して一見力学的な計算で誰にでも分かる形で中野公式を導出し，線形応答論が非平衡物理の中で根幹的役割を果たすことを認識して一般化と普及に務めた．この久保の立場は電気伝導の中野公式が現象論であるということを強調していた中野と著しい対比をなし，やがて久保理論は世界的に受容されるようになっていった．一方で久保理論の発表後，van Kampen 等によって久保理論は現象論であるという指摘がなされ，日本でも暫く沈黙を保っていた中野が 1980 年の久保の還暦記念講演会を契機に活発に発言をするようになり，ごく最近にも物性研究に科学史的エピソードを込めて中野公式の成立と久保理論の関係を語ったインタビュー記事が発表されている[*18)]．

van Kampen による疑義をごく簡単にまとめておこう[*19)]．彼の最も主要な反論は例えばハードコア系をイメージすれば分かる通り軌道不安定な系では摂動では扱えないような大きな軌道変化があるので，ミクロな摂動として扱った久保の導出は正しくないというものであった．最近の研究では軌道不安定性故に混合性があり，軌道分布は摂動に対して安定になり，より線形応答理論が成立することを保証するという理解になっている．しかしそうであれば，設立時にその種の認識がなかった線形応答論は現象論として捉える方が適切であろう．

このようにデリケートな問題を含みつつも線形応答論の果たした役割は大きく，更に数学的には応答関数はグリーン関数に他ならないためにあらゆる分野で広く使われる枠組として定着している．従って線形応答論を理解しておくことは少しでも平衡と異なる系を研究する上では必要不可欠なこととなっている．

9.2 線形応答論とグリーン・久保公式

さて本論に入る．久保の原論文も十分明解であるが，ここでは久保の仕事をよりコンパクトにまとめた文献[20],[28] に従って説明していくことにする．

密度行列 $\rho(t)$ に対するフォン・ノイマン方程式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = [H(t), \rho(t)] \tag{9.1}$$

を出発点にしよう．ただし

$$H(t) = H_0 - AF(t) \tag{9.2}$$

---

*15) S. Nakajima, Adv. Phys. **4**, 363 (1955), 中嶋貞雄，物性論研究 **88**, 45 (1955).

*16) M. Lax, Phys. Rev. **109**, 1921 (1958).

*17) R. P. Feynman, unpublished.

*18) 物性研究 **84**, 157 (2005). また H. Nakano, Int. J. Mod. Phys. B **7**, 2397 (1993) も重要である．

*19) N. G. van Kampen, Physica **5**, 279 (1971). この手の議論は 1953 年に高橋秀俊が既に指摘していた．

は系に働く力 $F(t)$ とそれに共役な物理量 A による摂動を受けた時間変化を含むハミルトニアンである．ここで考えるのは任意の物理量 B が摂動を受けてどのように変化するのかということである．物理量 B の期待値 $\langle B\rangle_t$ は密度行列 $\rho(t)$ を用いて

$$\langle B\rangle_t = trB\rho(t) \tag{9.3}$$

と書ける．従って原理的には $\rho(t)$ の発展が分かればその期待値の発展も分かる．

さしあたって $\rho(t)$ を $F(t)$ の摂動によって表現してみよう．ユニタリ演算子 $U(t,t_0)$ 及びそのエルミート共役な $U^\dagger(t,t_0)$ を用いて $\rho(t)$ の時間発展を

$$\rho(t) = U(t,t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0) \tag{9.4}$$

と表す．ここで $U(t,t_0)$ は $U(t_0,t_0)=1$ の初期条件下での

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0) = H(t)U(t,t_0) \tag{9.5}$$

の解である．実際，(9.4)，(9.5) を用いると $i\hbar\partial_t\rho = i\hbar(\partial_t U\rho(t_0)U^\dagger + U\rho(t_0)\partial_t U^\dagger) = H(t)U\rho(t_0)U^\dagger - U\rho(t_0)U^\dagger H(t)$ から (9.1) を充たす．

ここで注意すべきは 3 章で示した通り，フォン・ノイマン方程式 (9.1) とユニタリ行列による時間発展 (9.4) を組み合わせてもエントロピー変化はなく，系が平衡化することはできないことである．またこの系では温度を一定に保つメカニズムはなく，初期条件では平衡からのずれが小さくとも，徐々にずれが大きくなり摂動論的な扱いが破綻するはずである．それらは力学的アプローチの限界を示しており，統計熱力学として意味を持つためには，何らかの意味でトリックが必要になる．

(9.5) 式を逐次的に解くと

$$\begin{aligned}
U(t,t_0) &= 1+\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}dt_1H(t_1)U(t_1,t_0)\\
&= 1+\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}dt_1H(t_1)+\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2H(t_1)H(t_2)+\cdots\\
&\quad+\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\cdots\int_{t_0}^{t_{n-1}}H(t_1)H(t_2)\cdots H(t_n)+\cdots
\end{aligned} \tag{9.6}$$

と書ける．この式は時間順序演算子 P

$$P(H(t_1)H(t_2)) = \begin{cases} H(t_1)H(t_2) & (t_1\geq t_2)\\ H(t_2)H(t_1) & (t_1<t_2)\end{cases} \tag{9.7}$$

を用いて

$$U(t,t_0) = P\left(\exp\left[\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}H(s)ds\right]\right) \tag{9.8}$$

と書ける．

次に $F(t)$ についての摂動計算を実行しよう．

$$U_0(t,t_0) \equiv \exp\left[\frac{1}{i\hbar}(t-t_0)H_0\right] \tag{9.9}$$

を用いて

$$U(t,t_0)=U_0(t,t_0)U_1(t) \tag{9.10}$$

とすると

$$i\hbar\frac{d}{dt}U_1(t)=H_{int}(t)U_1(t) \tag{9.11}$$

を充たす．ただし

$$H_{int}(t)=U_0{}^{\dagger}(t,t_0)(-AF(t))U_0(t,t_0) \tag{9.12}$$

である．実際，(9.5) と (9.9), (9.10) から $i\hbar\dot{U}_1=-H_0U_0{}^{-1}U+U_0{}^{-1}H(t)U$ がすぐ導かれ，$U_0{}^{-1}$ と H_0 が可換であることを用いれば (9.11) 式は容易に確認できる．(9.11) 式の解は前と同様に

$$U_1(t)=P\left(\exp\left[\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}H_{int}(s)ds\right]\right) \tag{9.13}$$

で与えられる．

今，相互作用は摂動として扱うため十分小さいことを仮定している．従って

$$\begin{aligned}U(t,t_0)&=U_0(t,t_0)P\left(\exp\left[\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}H_{int}(s)ds\right]\right)\\&=U_0(t,t_0)\left(1+\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}dt_1H_{int}(t_1)+\cdots\right)\end{aligned} \tag{9.14}$$

と展開可能である．この (9.14) を用いて平均量を計算すると

$$\begin{aligned}&\langle B\rangle_t\equiv tr\{\rho(t)B\}=tr\{U(t,t_0)\rho(t_0)U^{\dagger}(t,t_0)B\}\\&=tr\{\rho(t_0)U^{\dagger}(t,t_0)BU(t,t_0)\}\\&=tr\left\{\rho(t_0)\left(1-\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}dt_1H_{int}(t_1)\right)B(t,t_0)\left(1+\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}dt_1H_{int}(t_1)\right)\right\}\\&=tr\rho(t_0)B+\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}dstr\rho(t_0)\{B(t,t_0)H_{int}(s)-H_{int}(s)B(t,t_0)\}\\&=tr\rho(t_0)B-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}dstr\{\rho(t_0)[A(s,t_0),B(t,t_0)]F(s)\}\end{aligned} \tag{9.15}$$

と書ける．ここで (9.12) を用いた．ただし $C=A$ あるいは B に対して成り立つ次の式を用いた．

$$C(t,t_0)=U_0{}^{\dagger}(t,t_0)CU_0(t,t_0). \tag{9.16}$$

更に $U_0(t,t_0)U_0{}^{\dagger}(s,t_0)=U_0(t,t_0)U_0(t_0,s)=U_0(t,s)$ と $[\rho(t_0),U_0(t,t_0)]=0$ 及び (9.16) を用いると

$$\begin{aligned}&tr\{\rho(t_0)[A(s,t_0),B(t,t_0)]F(s)\}\\&=tr\{\rho(t_0)(U_0{}^{\dagger}(s,t_0)AU_0(s,t)BU_0(t,t_0)\\&\quad-U_0{}^{\dagger}(t,t_0)BU_0(t,s)AU_0(s,t_0))F(s)\}\\&=tr\rho(t_0)[A,B(t,s)]F(s)\end{aligned} \tag{9.17}$$

となるので

$$\langle B\rangle_t = tr\rho(t_0)B - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dstr\{\rho(t_0)[A, B(t,s)]F(s)\} \tag{9.18}$$

と変形できる．

一方，初期時刻 t_0 で熱平衡にあったとすると $\rho(t_0) = \rho_{eq}$ という置き換えが可能である．$t_0 \to -\infty$ として $\langle Q\rangle_{eq} \equiv tr\rho_{eq}Q$ に対し

$$\begin{aligned}\Delta\langle B\rangle_t &\equiv \langle B\rangle_t - \langle B\rangle_{eq} \\ &= -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} \langle [A, B(t,s)]\rangle_{eq} F(s)ds \end{aligned} \tag{9.19}$$

と表される．$t_0 \to -\infty$ とした初期条件は温度 T の熱浴に接した系を無限の過去に熱浴から切り離し，同時に外場による摂動を加え始めたと考えられる．

ここで初期に熱平衡が実現する意味を考えてみよう．まず相関が現在から遡って有限時間で消える混合性の条件が必要である．次に再帰性の影響を消すために，数学的には熱力学関数を一定に保ったまま体積を無限大にしておく必要がある．しかし考えれば分かる通り，無限大の体積を考えて境界の影響がないとするのは，電池が必要な電気伝導の問題では物理的におかしな条件になる．従来は，マクロサイズの回路で熱力学極限を先に取るのは問題ないとされてきたが，最近のようにナノスケールの物理が興味の対象になってくると，この問題は何れ明らかにしないといけない問題である．何にしても，上記二つの条件を用いることは，エルゴード定理が成立することと等価*20) であり，エルゴード定理の力学的証明がない以上，久保理論は線形応答理論の純粋な力学的導出とはならないことに注意すべきである．

脇道からもとに戻ろう．振動外力 $F(t) = F\cos\omega t$ に対する応答を考えてみる．線形応答は

$$\Delta\langle B\rangle_t = \mathrm{Re}(\chi_{BA}(\omega)Fe^{i\omega t}) \tag{9.20}$$

と書ける．ここで $\chi_{BA}(\omega)$ は複素アドミッタンスと呼ばれ

$$\chi_{BA}(\omega) = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} \langle [A, B(t-s)]\rangle_{eq} e^{i\omega(s-t)}ds \tag{9.21}$$

と書ける．ただし $B(t-s) = B(t,s) = e^{i(t-s)H_0/\hbar}Be^{-i(t-s)H_0/\hbar}$ である．ここで $t-s \to \tau$ と変数をつけ換えて断熱因子 $e^{-\epsilon t}$ をつけると収束が保証され

$$\chi_{BA}(\omega) = -\lim_{\epsilon\to+0}\frac{i}{\hbar}\int_0^{\infty} d\tau\langle [A, B(\tau)]\rangle_{eq} e^{-i\omega\tau-\epsilon\tau} \tag{9.22}$$

となる．

ここで次の応答関数を導入する：

$$\phi_{BA}(t) = -\frac{i}{\hbar}\langle [A, B(t)]\rangle_{eq}. \tag{9.23}$$

---

*20) A. I. Khinchin, Mathematical Foundation of Statistical Mechanics, Dover, 1949 (p.68).

この応答関数は (9.19) 式でデルタ関数的なパルスが働いたときの応答を表す積分核に他ならない．$\phi_{BA}(t)$ を用いると (9.22) は

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\epsilon \to +0} \int_0^\infty dt \phi_{BA}(t) e^{-i\omega t - \epsilon t} \tag{9.24}$$

となる．ここで恒等式

$$[A, e^{-\beta H_0}] = e^{-\beta H_0} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H_0} [H_0, A] e^{-\lambda H_0} \tag{9.25}$$

に着目しよう．この恒等式は両辺に $e^{\beta H_0}$ をかけてから β で微分することによって得られる．実際，左辺から

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\beta} e^{\beta H_0} [A, e^{-\beta H_0}] &= e^{\beta H_0} H_0 [A, e^{-\beta H_0}] + e^{\beta H_0} \left[A, \frac{d}{d\beta} e^{-\beta H_0} \right] \\ &= e^{\beta H_0} (H_0 A - A H_0) e^{-\beta H_0} \end{aligned} \tag{9.26}$$

であるが，右辺から

$$\frac{d}{d\beta} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H_0} [H_0, A] e^{-\lambda H_0} = e^{\beta H_0} [H_0, A] e^{-\beta H_0} \tag{9.27}$$

であるので (9.25) の両辺に $e^{\beta H_0}$ をかけてから β で微分したものは等しい．更に $\beta = 0$ で (9.25) 式は恒等的に成り立っているので，(9.25) 式は証明される．恒等式 (9.25) を用いると

$$\begin{aligned} [A, e^{-\beta H_0}] &= e^{-\beta H_0} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H_0} [H_0, A] e^{-\lambda H_0} \\ &= \frac{\hbar}{i} e^{-\beta H_0} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H_0} \dot{A} e^{-\lambda H_0} \\ &= \frac{\hbar}{i} e^{-\beta H_0} \int_0^\beta \dot{A}(-i\hbar\lambda) d\lambda \end{aligned} \tag{9.28}$$

と変形できる．また平衡状態での密度行列

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\beta H_0}}{tr e^{-\beta H_0}} \tag{9.29}$$

を使うと

$$\begin{aligned} \phi_{BA}(t) &= = -\frac{i}{\hbar} tr \rho_{eq} [A, B(t)] = \frac{i}{\hbar} tr [A, \rho_{eq}] B(t) \\ &= \int_0^\beta d\lambda tr \rho_{eq} \dot{A}(-i\hbar\lambda) B(t) \\ &= -\int_0^\beta d\lambda tr \rho_{eq} A(-i\hbar\lambda) \dot{B}(t) \\ &= \int_0^\beta \langle \dot{A}(-i\hbar\lambda) B(t) \rangle_{eq} d\lambda \\ &= -\int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) \dot{B}(t) \rangle_{eq} d\lambda \end{aligned} \tag{9.30}$$

となる．ただし $[\rho_{eq}, H_0] = 0$ と $\dot{A} = \frac{i}{\hbar}[H_0, A]$ を用いて導かれる

$$tr\rho_{eq}\dot{A}B = \frac{i}{\hbar}tr\rho_{eq}(H_0A - AH_0)B = \frac{i}{\hbar}tr\rho_{eq}A(BH_0 - H_0B)$$
$$= -tr\rho_{eq}A\dot{B} \tag{9.31}$$

を用いた．

ここで緩和関数 $\Phi_{BA}(t)$ を次式で定義する．

$$\Phi_{BA}(t) = \lim_{\epsilon\to+0}\int_t^\infty \phi_{BA}(s)e^{-\epsilon s}ds. \tag{9.32}$$

この緩和関数は $t=-\infty$ から $t=0$ まで一定の外力がかかっていたときの時刻 t での応答を表している．この緩和関数を用いて複素アドミッタンス $\chi_{BA}(\omega)$ は

$$\chi_{BA}(\omega) = -\lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty \dot{\Phi}_{BA}(t)e^{-i\omega t-\epsilon t}dt$$
$$= \Phi_{BA}(0) - i\omega\lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dt\Phi_{BA}(t)e^{-i\omega t-\epsilon t} \tag{9.33}$$

と表現できる．この式の左辺で $\omega = 0$ とおくと右辺第 2 項が消えるので $\chi_{BA}(0) = \Phi_{BA}(0)$ である．従って

$$\chi_{BA}(\omega) = \chi_{BA}(0) - i\omega\lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dt\Phi_{BA}(t)e^{-i\omega t-\epsilon t} \tag{9.34}$$

である．一方，(9.24) と (9.30) より

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dte^{-i\omega t-\epsilon t}\int_0^\beta d\lambda\langle\dot{A}(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle_{eq} \tag{9.35}$$

とも書ける．今，$J = \dot{A}/\sqrt{L}$ によってカレント J を導入し，観測量 B も $J/\sqrt{L}$ に取ると[*21]，平衡状態ではカレントが存在しないことから $tr\rho_{eq}B = tr\rho_{eq}J/\sqrt{L} = 0$ であり

$$\langle J\rangle_t = \sigma(\omega)Fe^{i\omega t} \tag{9.36}$$

によって定義される電気伝導率は

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{L}\int_0^\infty dte^{-i\omega t}\int_0^\beta d\lambda\langle J(-i\hbar\lambda)J(t)\rangle_{eq} \tag{9.37}$$

と表される．カノニカル相関を

$$\langle J;J(t)\rangle = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta\langle J(-i\hbar\lambda)J(t)\rangle_{eq}d\lambda \tag{9.38}$$

で導入すると，伝導率は

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{kTL}\int_0^\infty dt\langle J;J(t)\rangle e^{-i\omega t} \tag{9.39}$$

となる．これは古典系でたびたび現れてきたグリーン・久保公式の量子系での表式である．また言うまでもないが (9.38) 式は $\hbar\to 0$ の古典極限で $\langle J(0)J(t)\rangle$ に帰着し，(9.39) 式の古典極限が従来のものと一致することは容易に確かめられる．

---

*21) L は伝導領域の長さである．一般にカレントを体積で規格化する必要はないが，$\sqrt{L}$ で割ることでカレントは電流と同じ次元を持つ．更に (9.19) 式に注意すれば，カレント＝電流が一定になるように体積 L を無限大にしておく必要がある．

9.3 FDR と KMS 条件

本節では既にブラウン粒子に対して紹介した揺動散逸関係式 (FDR) の統計力学的導出を紹介し，緩和関数 $\Phi_{BA}(t)$ のスペクトル強度と時間相関関数 $C_{BA}(t)$ のパワースペクトルの関係を論じる．それぞれは

$$\Phi_{BA}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{BA}(\omega)e^{i\omega t} \tag{9.40}$$

及び

$$C_{BA}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega I_{BA}(\omega)e^{i\omega t} \tag{9.41}$$

という関係式で結ばれる．(9.41) 式は既に紹介したウィーナー・ヒンチンの定理に他ならない．ただし量子系での時間相関は既に紹介したように次のように対称化しておく必要がある．すなわち $\Delta A(t) \equiv A(t) - \langle A\rangle_{eq}$ を用いて

$$C_{BA}(t-t') = \frac{1}{2}\langle(\Delta A(t)\Delta B(t') + \Delta B(t')\Delta A(t))\rangle_{eq}. \tag{9.42}$$

ここで二つの仮定

(i) $\lim_{t\to\pm\infty}\langle\Delta A(t)\Delta B\rangle_{eq} = 0$（混合性の条件），

(ii) $\langle\Delta A(t)\Delta B\rangle_{eq}$ は時間 t を虚数部に解析接続をし，$0 \le \mathrm{Im}[t] \le \hbar\beta$ で解析的であること，

を用いると

$$\boldsymbol{I_{BA}(\omega) = E_\beta(\omega)f_{BA}(\omega)} \tag{9.43}$$

を得る．ただし $E_\beta(\omega)$ は

$$E_\beta(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \tag{9.44}$$

で与えられる．この (9.44) 式は調和振動子の平均エネルギーと一致する量であるが，(9.43) 式は調和振動子や Bose 統計とは関係せず，対称化積と交換子の性質で決まっている．また後述するように (9.43) 式は $\beta \to 0$ の古典極限で $I_{BA}(\omega) = kTf_{BA}(\omega)$ となっており古典論で紹介した揺動散逸定理の一般化になっている．

さて (9.43) 式を証明するために混合性の条件 $\lim_{t\to\pm\infty}\langle A(t)B\rangle_{eq} = \langle A\rangle_{eq}\langle B\rangle_{eq}$ を用いると，(9.30), (9.32) より緩和関数の表式は

$$\begin{aligned}\Phi_{BA}(t) &= -\int_t^{\infty} ds \int_0^{\beta}\langle A(-i\hbar\lambda)\dot{B}(s)\rangle_{eq}d\lambda \\ &= \int_0^{\beta}\{\langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle_{eq} - \langle A(-i\hbar\lambda)B(\infty)\rangle_{eq}\}d\lambda \\ &= \int_0^{\beta}\langle\Delta A(-i\hbar\lambda)\Delta B(t)\rangle_{eq}d\lambda \\ &= \int_0^{\beta}\langle\Delta A\Delta B(t+i\hbar\lambda)\rangle_{eq}d\lambda \end{aligned} \tag{9.45}$$

と変形できる．ここで緩和関数が時間原点に依らないことを用いた．(9.40), (9.45) を用いて緩和関数のスペクトル関数 $f_{BA}(\omega)$ を

$$f_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dte^{-i\omega t} \int_0^{\beta} d\lambda \langle \Delta A \Delta B(t + i\hbar\lambda) \rangle_{eq}$$
$$= \int_0^{\beta} d\lambda e^{-\hbar\omega\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \Delta A \Delta B(t') \rangle_{eq} e^{-i\omega t'}$$
$$= \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} dte^{-i\omega t} \langle \Delta A \Delta B(t) \rangle_{eq} \qquad (9.46)$$

と表す．ここで複素上半面で極がないため $t + i\hbar\lambda \to t'$ という形式的な変換が可能になることを用いている．

同様にして*22)

$$tr\{e^{-\beta H_0} \Delta B(t) \Delta A\} = tr\{e^{-\beta H_0} \Delta A \Delta B(t + i\hbar\beta)\} \qquad (9.47)$$

に注意すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} dte^{-i\omega t} \langle \Delta B(t) \Delta A \rangle_{eq}$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} dte^{-i\omega t} \langle \Delta A \Delta B(t + i\hbar\beta) \rangle_{eq}$$
$$= e^{-\beta\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Delta A \Delta B(t) \rangle_{eq} e^{-i\omega t} \qquad (9.48)$$

及び，そのフーリエ変換 $\langle \Delta A \Delta B(t) \rangle_{\omega}$ の表式

$$\langle \Delta A \Delta B(t) \rangle_{\omega} = e^{\beta\hbar\omega} \langle \Delta B(t) \Delta A \rangle_{\omega} \qquad (9.49)$$

を得る．(9.48), (9.49) は Kubo-Martin-Schwinger (KMS) 条件と呼ばれ，無限自由度量子系では特に大事な関係式となっている．実際，熱平衡状態を記述する密度行列 ρ_{eq} が無限系では定義できないので，その代わり KMS 条件を充たす状態として熱平衡状態を定義するということが行われる．

(9.41), (9.42), (9.46) 及び (9.49) より

$$I_{BA}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dte^{-i\omega t} \langle \Delta A \Delta B(t) + \Delta B(t) \Delta A \rangle_{eq}$$
$$= \frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Delta A \Delta B(t) \rangle_{eq} e^{-i\omega t}$$
$$= \frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega}}{2} \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} f_{BA}(\omega)$$
$$= E_{\beta}(\omega) f_{BA}(\omega) \qquad (9.50)$$

が成立する．従って (9.43) 式が証明されたことになる．

さて (9.43) 式が FDR と直接関係していることは，(i) 複素アドミッタンスの

*22)　(9.47) 式の右辺は $tr[e^{-\beta H_0} \Delta A e^{iH_0 t/\hbar} e^{-\beta H_0} \Delta B e^{-iH_0 t/\hbar} e^{\beta H_0}]$ と変形でき，更にトレース内部をサイクリックに順序交換し，$e^{iH_0 t/\hbar} e^{-\beta H_0} = e^{-\beta H_0} e^{iH_0 t/\hbar}$ と $\Delta B(t) = e^{iH_0 t/\hbar} B e^{-iH_0 t/\hbar}$ を用いて更にサイクリックに順序を交換すると (9.47) 式の左辺になる．

虚部が緩和関数のスペクトル $f_{BA}(\omega)$ に比例すること，(ii) 複素アドミッタンスの虚部が散逸に直接関わっていることとを示せば分かるであろう．実際，(9.34) 式において

$$\begin{aligned}
& i\omega \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \Phi_{BA}(t) \\
&= i\omega \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega'}{2\pi} e^{i\omega' t} f_{BA}(\omega') \\
&= i\omega \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega'}{2\pi} \left\{ \pi\delta(\omega'-\omega) + i\frac{\mathcal{P}}{\omega'-\omega} \right\} f_{BA}(\omega') \\
&= \frac{i\omega}{2} f_{BA}(\omega) - \omega \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\mathcal{P}}{\omega'-\omega} f_{BA}(\omega')
\end{aligned} \tag{9.51}$$

と変形できる．ただし $\dfrac{\mathcal{P}}{\omega-\omega'}$ は $1/(\omega-\omega')$ を含む積分に対してコーシー (Cauchy) の主値積分を行えという記号であり，

$$\lim_{\Theta\to\infty,\epsilon\to 0} \int_0^\Theta dt e^{i\omega t-\epsilon t} = \lim_{\epsilon\to 0} \frac{i}{\omega+i\epsilon} = \pi\delta(\omega) + i\frac{\mathcal{P}}{\omega} \tag{9.52}$$

を用いた．従って (9.34) に戻り，

$$\begin{aligned}
\chi_{BA}(\omega) &= \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega'}{2\pi} \left(1+\omega\frac{\mathcal{P}}{\omega'-\omega}\right) f_{BA}(\omega') - \frac{i\omega}{2} f_{BA}(\omega) \\
&= \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\mathcal{P}\omega'}{\omega'-\omega} f_{BA}(\omega') - \frac{i\omega}{2} f_{BA}(\omega)
\end{aligned} \tag{9.53}$$

を得る．こうして複素アドミッタンスの虚部 ${\chi_{BA}}''(\omega)$ は

$${\chi_{BA}}''(\omega) = -\frac{\omega}{2} f_{BA}(\omega) \tag{9.54}$$

という関係で結ばれる．従って (9.43) を書き直すと $\omega > 0$ に対して

$$I_{BA}(\omega) = \frac{2}{\omega} |{\chi_{BA}}''(\omega)| E_\beta(\omega) \tag{9.55}$$

となる．

さて $\chi''_{BA}(\omega)$ が散逸と関係していることは次のように考えれば分かる．(9.20) 式を左辺が実数であることを思い出し変形すると

$$\Delta\langle B\rangle_t = {\chi_{BA}}'(\omega) F\cos\omega t - {\chi_{BA}}''(\omega) F\sin\omega t \tag{9.56}$$

となる．よって

$$\frac{d\Delta\langle B\rangle_t}{dt} = -\omega{\chi_{BA}}'(\omega) F\sin\omega t - \omega{\chi_{BA}}''(\omega) F\cos\omega t \tag{9.57}$$

が成り立つ．一方，パワーロス L は一周期あたりに系が外界に放出する熱で定義されるので

$$\begin{aligned}
L &= \oint d'Q = \oint d'W = \oint F\cos\omega t \frac{d\Delta\langle B\rangle_t}{dt} dt \\
&= \frac{\omega}{2} F^2 |{\chi_{BA}}''(\omega)| > 0
\end{aligned} \tag{9.58}$$

が成立する．ここでパワースペクトル $I_{BA}(\omega)$ が正であることを勘案した．このように $\chi''_{BA}(\omega)$ が散逸量と比例関係にある．一方，(9.43) において $I_{BA}(\omega)$ は時間相関関数のパワースペクトルであり，揺動からの直接の帰結である．従って (9.55) は揺動と散逸を結ぶ FDR の一表現といえる．

9.4 熱的摂動

今まで紹介したオーソドックスな線形応答論では非平衡性の由来は摂動ハミルトニアンにあった．しかし伝導問題ではむしろ化学ポテンシャルや温度の異なった粒子浴，熱浴と接触させる場合が多い．この場合は非平衡性は境界条件として入り，ハミルトニアンの力学的摂動としては扱えない．また気体論でバルクの挙動を論じた際もハミルトニアンのようなものはなく，熱流やずりといった非平衡流に対する応答という考え方が重要になる．そのため，気体論の考え方に近い，局所平衡分布からの摂動をリュウビル方程式に作用させる方法を考えてみる*23)．

簡単のために古典統計を用いて，スカラー量の輸送問題を論じる．今，非平衡状態の位相分布関数を ρ とし，局所平衡分布を $\rho_l(t)$,（一様）平衡分布を ρ_e と記す．ある物理量の平衡値からのずれの微視的表式を $\hat{B}$ として，その共役な変数を $h(t)$ とする．ここで β を逆温度として，局所平衡分布は B に線形である範囲内では

$$\rho_l = (1 + \beta h(t)\hat{B})\rho_e \tag{9.59}$$

で与えられる*24)．ここでチャップマン・エンスコッグ法と同じく $\hat{B}$ の平均値が分布関数の摂動に依存しないと仮定する．すなわち位相空間の積分を $\int d\Gamma$ として，$B(t) = \int d\Gamma \hat{B}\rho = \int d\Gamma \hat{B}\rho_l$ とする*25)．(9.59) と組み合わせることで

$$h(t) = \frac{B(t)}{\beta\langle \hat{B}^2\rangle} \tag{9.60}$$

となる．ただし $\langle \hat{B}^2\rangle = \int d\Gamma \hat{B}^2\rho_e$ である．

今，摂動 $\beta h(t)\hat{B}$ が加わって局所平衡が破れているものとする．ここでリュウビル (Liouville) 演算子を iL として分布関数 ρ に対するリュウビル方程式を

$$\frac{d\rho}{dt} = iL\rho \tag{9.61}$$

とする．時刻 $t-\tau$ では局所平衡であったとすると

$$\rho(t) = e^{iL\tau}\rho_l(t-\tau) = \rho_l(t-\tau) + \int_0^\tau ds e^{iLs} iL\rho_l(t-\tau) \tag{9.62}$$

となる．ただし最後の式への変形には恒等式

$$e^{iL\tau} - 1 = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(iL\tau)^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty}\int_0^\tau ds \frac{(iLs)^n}{n!} iL = \int_0^\tau ds e^{iLs} iL \tag{9.63}$$

---

*23) 本節は川崎恭治「非平衡と相転移」4.2 節の議論をベースにして書き直したものである．

*24) むしろ h の定義と思うべし．

*25) ボルツマン方程式に焼き直してそのアナロジーを考えるとイメージしやすい．例えば質量 m，速度 $\boldsymbol{v}$，マクロ流速 $\boldsymbol{u}$ に対して分布関数 $f(\boldsymbol{v},t)$ を用いた平均が $\hat{B} = m(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u})^2/2$, $B(t) = 3/2n(t)kT(t) = \int d\boldsymbol{v} f(\boldsymbol{v},t)\hat{B}$ で与えられる．ただし n, k, T はそれぞれ数密度，ボルツマン定数，温度である．

を用いている．ここで ρ_l の変化は τ の間で殆ど変化がないとすると

$$\rho(t) \simeq \rho_l(t) + \int_0^\tau ds e^{iLs} iL\rho_l(t) \tag{9.64}$$

となる．この式に (9.59) を代入し，$\rho_l(t)$ の時間発展は $B(t)$ で与えられ $dB/dt = iLB$ を充たすこと，$L\rho_e = 0$ 及び $e^{iLs}\hat{B} = \hat{B}(-s)$ を用いると*26)

$$\begin{aligned}\rho(t) &\simeq (1+\beta h\hat{B})\rho_e + \beta h\int_0^\tau ds e^{iLs} iL\hat{B}\rho_e \\ &= \left[1+\beta h(t)\hat{B} + \beta h(t)\int_0^\tau ds iL\hat{B}(-s)\right]\rho_e \\ &= \left[1+\beta h(t)\hat{B} - \beta h(t)\int_0^\tau ds \frac{d}{ds}\hat{B}(-s)\right]\rho_e \end{aligned} \tag{9.65}$$

と書ける．するとある物理量の流れの平均値 $J(t)$ は

$$\begin{aligned} J(t) &\equiv \int d\Gamma J\rho(t) \\ &= \beta h(t)\langle J\hat{B}\rangle - \beta h(t)\int_0^\tau ds\langle J(0)J_B(-s)\rangle \end{aligned} \tag{9.66}$$

となる．ここで $J_B \equiv d\hat{B}(t)/dt$ は $\hat{B}$ の流れの微視的表現である．一方，流れ J は時間反転で符号が変るので $\langle J\hat{B}\rangle = 0$ であるべきである．更に τ を十分大きく取って $\tau \to \infty$ と置き換えると

$$J(t) = -\beta h(t)\int_0^\infty ds\langle J(s)J_B(0)\rangle \tag{9.67}$$

を得る．この式はグリーン・久保公式に相当している．このように輸送係数がグリーン・久保公式で与えられることは一般的に正しい．

*26) リュウビル演算子は分布関数を時刻 t 進めるので，力学変数から考えると過去に $-t$ だけ時間発展させることと等価である．

第 10 章
力学からランジュバン方程式へ

本章では力学からランジュバン方程式が如何なる状況で導かれるのかを説明し，厳密にランジュバン方程式が導かれるモデルと射影演算子法による導出を紹介する．また非平衡系の特徴であるロングタイムテールについて説明する．

10.1 ランジュバン方程式の導出

大きなコロイド粒子が流体中に浮遊しているとしよう．小さな流体粒子がランダムにコロイド粒子に衝突する．他に駆動力がない場合に，流体粒子の衝突でコロイド粒子がランダムに運動をするのがブラウン運動である．この場合，粒子系全体を見たらハミルトンの運動方程式に従うことが期待されるが，質量が大きく変化の遅いサスペンションの自由度に着目するとランジュバン方程式に従うことが期待される．遅い変数はブラウン粒子等のような自明なものの他に，保存量，自発的に破れた対称性を示す秩序変数等が考えられるがここではブラウン粒子の解ける系を例としてランジュバン方程式を導出し，その不可逆性と散逸を論じてみよう．

1960 年代に森肇や R. Zwanizig によってミクロ自由度のハミルトン系から遅い自由度に射影することによってランジュバン方程式が導出できることが示された．当初の理論は遅い変数の線形領域に限られていたがその後，非線形領域も扱えるようになった．ここでは Zwanzig によって提出された解けるモデルの例をごく簡単に紹介する*1)．

質量 M のブラウン粒子の位置，運動量を $\{X, P\}$ とし，それ以外の質量 m の熱浴粒子の位置，運動量を $\{x_j, p_j\}$ $(j = 1, \cdots, N)$ とする．この系のハミルトニアンは

*1) R. Zwanzig, J. Stat. Phys. **9**, 215 (1973).

$$H = \frac{P^2}{2M} + \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m} + U(X, \{x_j\}),$$
$$U(X, \{x_j\}) = U_0(X) + \sum_{j=1}^{N} \frac{m\omega_j^2}{2} \left\{ x_j - \frac{\gamma_j}{m\omega_j^2} X \right\}^2 \tag{10.1}$$
と書き表されるとしよう．これは外場中のポテンシャル $U_0(X)$ の他に熱浴の自由度が固有振動数 ω_j，結合の強さ γ_j で線形に絡み付いたものである．

運動方程式は古典運動量の自明な関係を考慮して
$$M\ddot{X} = -\frac{\partial U_0}{\partial X} + \sum_{j=1}^{N} \gamma_j \left\{ x_j - \frac{\gamma_j}{m\omega_j^2} X \right\},$$
$$m\ddot{x}_j = -m\omega_j^2 x_j + \gamma_j X \tag{10.2}$$
となる．(10.2) の第 2 式は x_j に対する 2 階の線形常微分方程式なので X を含んだ形で解くことができる．

同次解は自明な三角関数の和
$$x_j^0 = A\cos\omega_j t + B\sin\omega_j t \tag{10.3}$$
と書ける．ただし A, B は定数．今，非同次項が $r(t) \equiv (\gamma_j/m)X$ であり，基本解が $y_1 = \cos\omega_j t$，$y_2 = \sin\omega_j t$ でロンスキアン $\Delta = y_1 y_2{}' - y_1{}' y_2 = \omega_j$ であることから非同次の特解は
$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{\Delta} \int_0^t dt' r(t') \{ y_1(t) y_2(t') - y_1(t') y_2(t) \} \\ &= -\frac{\gamma_j}{m\omega_j} \int_0^t dt' X(t') \sin\omega_j (t - t') \\ &= \frac{\gamma_j}{m{\omega_j}^2} \left\{ X(t) - X(0)\cos\omega_j t - \int_0^t dt' \dot{X}(t') \cos\omega_j (t - t') \right\} \end{aligned} \tag{10.4}$$
となる．

(10.3), (10.4) 式より解は
$$\begin{aligned} &x_j(t) - \frac{\gamma_j}{m\omega_j^2} X(t) \\ &= -\frac{\gamma_j}{m\omega_j^2} \int_0^t dt' \cos[\omega_j (t - t')] \frac{dX(t')}{dt'} \\ &\quad + \left\{ x_j(0) - \frac{\gamma_j}{m\omega_j^2} X(0) \right\} \cos(\omega_j t) + \dot{x}_j(0) \frac{\sin(\omega_j t)}{\omega_j} \end{aligned} \tag{10.5}$$
で与えられる．この式を X の式に代入すると
$$M\ddot{X} = -\frac{\partial U_0(X)}{\partial X} - \int_0^t dt' \zeta(t - t') \frac{dX(t')}{dt'} + F(t) \tag{10.6}$$
を得る．ただし
$$\zeta(t) = \sum_{j=1}^{N} \frac{\gamma_j^2}{m\omega_j^2} \cos(\omega_j t),$$

$$F(t) = \sum_{j=1}^{N} \gamma_j \left[\left\{ x_j(0) - \frac{\gamma_j}{m\omega_j^2} X(0) \right\} \cos(\omega_j t) \right.$$
$$\left. + \dot{x}_j(0) \frac{\sin(\omega_j t)}{\omega_j} \right] \tag{10.7}$$

となる．

(10.6) 式では熱浴の自由度だけで決まる $F(t)$ とその影響を繰り込んだ形で時間の 1 階微分を含んだ摩擦項を含んだランジュバン方程式と同型になっている．つまりこの簡単な例では熱浴の自由度を厳密に消去して記憶効果と非線形性を含むランジュバン方程式を導くことに成功しているのである．

しかしながら (10.6) 式は全ての情報を含んでいるが故に可逆であり，そこに現れた散逸（摩擦）は見掛けのものに過ぎない．実際，$t \to -t$ という変換に対して $\ddot{X} = d^2X/d(-t)^2$ 及び $F(-t) = F(t)$ であり，また $V(t) = dX(t)/dt$ として

$$\begin{aligned} \int_0^t dt' \zeta(t-t') V(t') \to \int_0^{-t} dt' \zeta(-t-t') V(t') \\ = - \int_0^t ds \zeta(-t+s) V(-s) \\ = \int_0^t ds \zeta(t-s) V(s) \end{aligned} \tag{10.8}$$

を充たすからである．ただし $\zeta(-t) = \zeta(t)$，$V(-t) = -V(t)$ を用いている．従って全ての項が時間反転で値を変えず，運動方程式は可逆なままである．この辺りの事情はカッツのリングモデルと同様である．

では不可逆性をどう考えるか．ここでも一つには初期条件の取り方がキーとなる．すなわちブラウン粒子の運動は熱浴粒子の初期条件 $\{x_j(0), \dot{x}_j(0)\}$ に付随して決まるので熱浴が熱平衡にあると仮定すると，その確率 $P\{x_j(0), \dot{x}_j(0)\}$ は

$$P\{x_j(0), \dot{x}_j(0)\} \propto \exp\left[-\frac{m}{2k_BT} \sum_{j=1}^{N} \left[\dot{x}_j(0)^2 + \omega_j^2 \left\{ x_j(0) - \frac{\gamma_j}{m\omega_j^2} X(0) \right\}^2 \right] \right] \tag{10.9}$$

を充たす．このように初期条件を取れば熱浴の速度，位置が独立なガウス過程の変数となり，その線形結合である $F(t)$ もガウス過程として

$$\langle F(t) \rangle = 0, \quad \langle F(t)F(t') \rangle = k_B T \zeta(t-t') \tag{10.10}$$

を充たす．これらは第二種揺動散逸関係式にあたる．実際，(10.10) 式の $\langle \cdots \rangle$ は平衡分布での平均に置き換わっており，揺動力の平衡状態での相関が輸送係数である抵抗係数を与える形になっている．

もう一つの不可逆性の起源には粗視化に関連して，熱浴の粒子振動数は連続分布をしているとして $\sum_j \to \int_0^{\omega_d} d\omega g(\omega)$ という連続極限を取ることに由来

した不可逆性である．ここで ω_d は格子振動のデバイ周波数に対応するカットオフ周波数である．また格子振動のデバイモデルにならって

$$g(\omega) = \begin{cases} \dfrac{9N\omega^2}{\omega_d^3} & (\omega < \omega_d) \\ 0 & (\omega > \omega_d) \end{cases} \tag{10.11}$$

とする．更に

$$\gamma_j = \frac{\gamma}{\sqrt{N}} \tag{10.12}$$

を仮定すると

$$\begin{aligned} \sum_j (\gamma_j/\omega_j)^2 \cos(\omega_j t) &= \int_0^{\omega_d} d\omega \frac{{\gamma_j}^2}{\omega^2} g(\omega) \cos\omega t \\ &= 9(\gamma^2/\omega_d^3) \int_0^{\omega_d} d\omega \cos(\omega t) \\ &= 9(\gamma^2/\omega_d^3) \frac{\sin(\omega_d t)}{t} \end{aligned} \tag{10.13}$$

となる．ここで $\omega_d \to \infty$ の極限を取れば $\sin(\omega_d t)/t \to \pi\delta(t)$ なので*2)

$$\zeta(t) \simeq \zeta_0 \delta(t), \qquad \zeta_0 = \frac{9\pi\gamma^2}{m\omega_d^3} \tag{10.14}$$

となる．従って一般化されたランジュバン方程式 (10.6) は

$$M\ddot{X} = -\frac{\partial U_0(X)}{\partial X} - \zeta_0 \frac{dX(t)}{dt} + F(t) \tag{10.15}$$

という通常のランジュバン方程式に帰着し，時間反転対称性も破れる．この近似は記憶効果を無理矢理失わせたものであるが，時間分解能が有限であれば現実的な操作といえる．このように粗視化による情報の損失は常にあるということになる．

10.2 射影演算子法と一般化されたランジュバン方程式

さて前節では熱浴の自由度を厳密に消去できるモデルを解析した．ここではより一般的に着目する（遅い）自由度の従う運動方程式を系統的に抽出する射影演算子法を紹介し，その使い方を学ぼう*3)．

さて位置 q_t，運動量 p_t に対して力学変数 $a_t \equiv a(p_t, q_t) = a(p, q; t)$ を導入する．このとき a_t の時間発展は

*2) 有限のカットオフ時間 T に対して $\lim_{\omega_d\to\infty} \int_{-T}^{T} dt \frac{\sin\omega_d t}{t} = \lim_{\omega_d\to\infty} \int_{-\omega_d T}^{\omega_d T} dx \frac{\sin x}{x} = \pi$ が成り立つ．

*3) 射影演算子法と一般化されたランジュバン方程式は，R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **33**, 1338 (1960), H. Mori, Prog. Theor. Phys. **33**, 423 (1965) 等で導入された．また説明は文献[20], [22], [31]~[33] に詳しい．

$$\frac{d}{dt}a_t = \sum_i \left(\frac{\partial a_t}{\partial p_t}\dot{p}_t + \frac{\partial a_t}{\partial q_t}\dot{q}_t \right)$$
$$= \sum_i \left(-\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial}{\partial q_i} \right) a_t \tag{10.16}$$

で表される．あるいは初期位相 p, q 及び t に対して

$$\frac{\partial}{\partial t}a(p,q;t) = -iLa(p,q;t) \tag{10.17}$$

と書くこともできる．ただし

$$-iL = \sum_i \left(-\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial}{\partial q_i} \right) \tag{10.18}$$

はリュウビル演算子である．この形式解は

$$a(p,q;t) = e^{-iLt}a(p,q) \tag{10.19}$$

で与えられる．ただし p, q は初期時刻における p_t, q_t である．

ここでリュウビル演算子 iL と多項式 $G(p,q)$ との間には

$$[iL, G]a_t = \sum \left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\left[\frac{\partial}{\partial p_i}, G\right] - \frac{\partial H}{\partial p_i}\left[\frac{\partial}{\partial q_i}, G\right] \right) a_t$$
$$= \sum_i \left\{ \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial (Ga_t)}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}G\frac{\partial a_t}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial (Ga_t)}{\partial q_i} + \frac{\partial H}{\partial p_i}G\frac{\partial a_t}{\partial p_i} \right\}$$
$$= \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial G}{\partial q_i} \right) a_t \tag{10.20}$$

という関係があるので

$$[iL, G] = iLG \tag{10.21}$$

が成立する．従って繰り返し演算を施すことで

$$[iL, [iL, \cdots, [iL, G]\cdots]] = (iL)^n G \tag{10.22}$$

となる．

一般に演算子 X,Y に対して成立する恒等式

$$e^X Y e^{-X} = Y + [X, Y] + \frac{1}{2}[X, [X, Y]] + \frac{1}{3!}[X, [X, [X, Y]]] + \cdots$$
$$+ \frac{1}{n!}[X, [X, \cdots, [X, Y]\cdots]] + \cdots \tag{10.23}$$

を用いると

$$e^{-iLt}a(p,q)e^{iLt} = a(p,q) + [-iLt, a] + \frac{1}{2}[-iLt, [-iLt, a]] + \cdots$$
$$= a(p,q) - iLta + \frac{1}{2}(-iLt)^2 a + \cdots + \frac{1}{n!}(-iLt)^n a + \cdots$$
$$= e^{-iLt}a(p,q) \tag{10.24}$$

が成立する．よって例えば $a = p^n q^m$ とすると

$$e^{-iLt}p^n q^m e^{iLt} = e^{-iLt}p^n e^{iLt}e^{-iLt}q^m e^{iLt}$$
$$= (e^{-iLt}pe^{iLt})^n (e^{-iLt}qe^{iLt})^m \tag{10.25}$$

である．ここで

$$p_t = e^{-iLt} p e^{iLt} = e^{-iLt} p, \quad q_t = e^{-iLt} q e^{-iLt} = e^{-iLt} q \tag{10.26}$$

であることに注意すると

$$e^{-iLt} a e^{iLt} = a(p_t, q_t) = e^{-iLt} a(p, q) = a(p, q; t) \tag{10.27}$$

が成立する．$-iL$ の定義を用いれば

$$\frac{dp_t}{dt} = e^{-iLt}(-iLp) = e^{-iLt}\left(-\frac{\partial H}{\partial q}\right) = -\frac{\partial}{\partial q_t} H(p_t, q_t). \tag{10.28}$$

ただし

$$H(p_t, q_t) = H(p, q; t) = e^{-iLt} H(p, q) \tag{10.29}$$

を用いた．同様に

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{\partial}{\partial p_t} H(p_t, q_t) \tag{10.30}$$

が成立する．

ここまで準備して力学変数 a，任意の関数 $g(p,q)$ に対して射影演算子 P を

$$Pg \equiv \frac{a(a, g)}{(a, a)} \tag{10.31}$$

を導入する．ただし内積は

$$(a, g) \equiv \frac{1}{Z} \iint dq dp e^{-\beta H} a(p, q) g(p, q) \tag{10.32}$$

で定義される．ただし

$$Z = \iint dq dp e^{-\beta H} \tag{10.33}$$

である．a_t に対して $a_t = e^{-iLt} a_0 = e^{-iLt} a$ なので

$$a_0 = a, \quad Pa = a, \quad P^2 = P, \quad Qa = 0 \tag{10.34}$$

が成立する．ただし $Q \equiv 1 - P$ である．また任意の $g(p,q)$,$h(p,q)$ に対して

$$(g_t, h_t) \equiv \frac{1}{Z} \iint dp_t dq_t e^{-\beta H(p_t, q_t)} g(p_t, q_t) h(p_t, q_t) = (g, h) \tag{10.35}$$

が成り立つ．ここでリュウビルの定理とハミルトニアンの保存則，$H(p_t, q_t) = H(p, q)$ を用いた．よって

$$\frac{d}{dt}(g_t, h_t) = (\dot{g}_t, h_t) + (g_t, \dot{h}_t) = 0 \tag{10.36}$$

が成り立つので

$$(\dot{g}_t, h_t) = -(g_t, \dot{h}_t) \tag{10.37}$$

である．特に $g_t = h_t$ とすると

$$(\dot{g}_t, g_t) = (g_t, \dot{g}_t) = 0 \tag{10.38}$$

である．

今，時間発展の式

$$\frac{d}{dt}a_t = -iLa_t \tag{10.39}$$

を射影演算子を用いて射影された成分とそれに直交な成分（ベクトル）に分割する．一般に $a_t = Pa_t + Qa_t$ という分解が可能なのでそれぞれに対して

$$\frac{d}{dt}(Pa_t) = -iPLPa_t - iPLQa_t, \tag{10.40}$$

$$\frac{d}{dt}(Qa_t) = -iQLPa_t - iQLQa_t \tag{10.41}$$

という分解を得る．これを Qa_t の線形微分方程式とみて解くと

$$Qa_t = -i\int_0^t d\tau e^{-i(t-\tau)QL}QLPa_\tau + e^{-itQL}Qa_0 \tag{10.42}$$

となる．これを (10.40) 式に代入すると

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(Pa_t) = -iPLPa_t - PL\int_0^t d\tau e^{-i(t-\tau)QL}QLPa_\tau \\ -iPLe^{-itQL}Qa_0\end{aligned} \tag{10.43}$$

を得る．ここで (10.43) の右辺第 1 項は

$$\begin{aligned}-iPLPa_t &= P(-iL)a\frac{(a,a_t)}{(a,a)} = P\dot{a}\frac{(a,a_t)}{(a,a)} \\ &= a\frac{(a,\dot{a})}{(a,a)}\frac{(a,a_t)}{(a,a)} = 0\end{aligned} \tag{10.44}$$

となる．ここで (10.38) 式，すなわち $(a,\dot{a}) = 0$ を用いた．また (10.43) の右辺第 3 項は

$$Qa_0 = 0 \tag{10.45}$$

となる．(10.43) の右辺第 2 項は

$$\begin{aligned}&-PL\int_0^t d\tau e^{-i(t-\tau)QL}QLPa_\tau \\ &= -PL\int_0^t d\tau e^{-i(t-\tau)QL}QLa\cdot\frac{(a,a_\tau)}{(a,a)} \\ &= \frac{a}{(a,a)}\left(a, -iL\int_0^t d\tau e^{-i(t-\tau)QL}Q(-iL)a\frac{(a,a_\tau)}{(a,a)}\right) \\ &= -\frac{a}{(a,a)}\left(\dot{a}, \int_0^t d\tau e^{-i(t-\tau)QL}Q\dot{a}\frac{(a,a_\tau)}{(a,a)}\right)\end{aligned} \tag{10.46}$$

となる．ここで $(iLg,h) = -(g,iLh)$, $\dot{a} = -iLa$ を用いた．更に内積の定義より積分と $(a,a_\tau)/(a,a)$ は可換であることと τ に関する積分も内積の外に出せることから (10.43) の右辺第 2 項は結局

$$-\int_0^t d\tau(\dot{a}, e^{-i(t-\tau)QL}\dot{a})\frac{Pa_\tau}{(a,a)} \tag{10.47}$$

となる．ただし $P\dot{a} = 0$ より $Q\dot{a} = \dot{a}$ を用いた．

従って (10.43) 式は

$$\frac{d}{dt}Pa_t = -\int_0^t \gamma(t-\tau)Pa_\tau d\tau \tag{10.48}$$

あるいは

$$\frac{d}{dt}(a, a_t) = -\int_0^t \gamma(t-\tau)(a, a_\tau)d\tau \tag{10.49}$$

となる．ただし

$$\gamma(t) = \frac{(\dot{a}, e^{-itQL}\dot{a})}{(a, a)} \tag{10.50}$$

である．(10.48), (10.49) は時間遅れのある緩和型の方程式である．ここでランジュバン方程式のようにノイズ項（揺動力）がないのは，遅く変化する変数の空間に射影したからである．従って残りの自由度は

$$\begin{aligned} Qa_t &= \int_0^t d\tau e^{-i(t-\tau)QL}Q(-iL)Pa_\tau + e^{-itQL}Qa_0 \\ &= \int_0^t d\tau e^{-i(t-\tau)QL}Q(-iLa)\frac{(a, a_\tau)}{(a, a)} \end{aligned} \tag{10.51}$$

となる．

(10.48), (10.51) から方程式は

$$\frac{d}{dt}a_t = -\int_0^t \gamma(t-\tau)a_\tau d\tau + R_t \tag{10.52}$$

と書ける．ここで

$$R_t = e^{-itQL}\dot{a}, \quad R_0 = \dot{a} \tag{10.53}$$

は揺動力に対応する項である．また $PQ = 0$ 及び $P\dot{a} = 0$ より

$$PR_t = 0 \quad \text{あるいは} \quad (a, R_t) = 0 \tag{10.54}$$

である．

R_t と (10.51) 式の関係はラプラス変換

$$\hat{f}(s) = \int_0^\infty dte^{-st}f(t) \tag{10.55}$$

を行うことで理解できる．ただし f は任意関数で今の場合 $a_t, \gamma(t), R_t$ であり，ハット記号のついた変数は元の関数のラプラス変換を表すとする．(10.52) 式のラプラス変換を行うと

$$\hat{a}(s) = \frac{1}{s+\hat{\gamma}(s)}(a_0 + \hat{R}(s)) \tag{10.56}$$

となる．一方 (10.49) 式のラプラス変換は

$$(a, \hat{a}(s)) = \frac{1}{s+\hat{\gamma}(s)}(a, a) \tag{10.57}$$

であるので

$$Q\hat{a}(s) = \frac{1}{s+\hat{\gamma}(s)}\hat{R}(s) = \frac{(a, \hat{a}(s))}{(a, a)}\hat{R}(s) \tag{10.58}$$

となる．一方 (10.51) のラプラス変換はまさに (10.58) 式なので (10.52) 式に現

れる R_t と同等である．

このように (10.52) 式のように射影演算子で一般化されたランジュバン方程式を導くことが可能である．前節で見たようにまだ恒等変換なので不可逆性はなく，記憶効果を無視する切断近似等が必要である．しかし非平衡系ではしばしばそういう切断近似が使えないから注意が必要である．また非線形ランジュバン方程式を導くのにはここで示した方法をそのまま使っても駄目で工夫が必要である．その手法については本書のレベルを逸脱しているので，触れないでおこう．

10.3 ロングタイムテール

既に触れた通り，可逆な力学方程式系を一般化されたランジュバン方程式に形式的に書き下すことは可能である．そこで時間遅れの効果が無視できるのであれば，時間に対して不可逆な通常のランジュバン方程式が導かれる．

9 章で既に学習した通り輸送係数はカレントの時間相関関数で表現できる．今までの議論では時間相関関数の積分は有限に収まると仮定して議論を進めてきたが，必ずしもその仮定が正しくないことが 1960 年代に入って問題とされるようになってきた．このことをはっきりした形で示したのが時間相関関数のロングタイムテールの存在である*4)．すなわち d 次元非平衡系においてカレント $\boldsymbol{J}(t)$ の時間相関関数が

$$\langle \boldsymbol{J}(0)\cdot\boldsymbol{J}(t)\rangle \sim t^{-d/2} \tag{10.59}$$

と書けることが知られるようになってきた．この長時間の振舞いは速やかに相関が減衰し，分子カオスが成り立つとしたボルツマン方程式に基づく輸送現象の見方に相反するものである．実際，有限濃度のガス系では多体効果に基づいたロングタイムテールによって輸送係数が大きく変更を受けたり，2 次元系では輸送係数そのものが発散したりするといった影響を及ぼすようになってきた．

このようなロングタイムテールの存在をきっちりとした計算で示すと本質が見えなくなるおそれがある．ロングタイムテールは流体力学モードに由来することが分かっており，その本質を理解するのは至って簡単である．ここではロングタイムテールのミニマムを紹介してみよう．

ここで少数の粒子を他の粒子と区別してみよう．例えば全ての粒子の質量が同じでも同位体等を用いることで少数の粒子を区別することは可能である．そのような粒子を英語では tagged particles と呼ぶが，日本語では適切な訳語が

*4) ロングタイムテールの存在は B. J. Alder and T. E. Wainwright, Phys. Rev. Lett. **18**, 988 (1967) で数値的に見出された．理論的には M. H. Ernst, E. H. Hauge and J. M. J. van Leeuwen, Phys. Rev. A **4**, 2005 (1971), J. R. Dorfmann and E. G. D. Cohen, Phys. Rev. A **6**, 776 (1972), J. W. Dufty, Phys. Rev. A **5**, 247 (1972) 等．説明は文献 [9], [34] に詳しい．

ない．ここでは暫定的に印付粒子としておこう．この印付粒子はそれぞれの印付粒子同士の相互作用は無視できるが，密度等の流体力学変数は定義できる程度の数だけ含まれているとしよう．この印付粒子は他の粒子のランダムな衝突によって拡散運動を行う．同時に他の粒子は流体力学的な流速場を作り出すので，流体の動きに乗っかった運動も行う．

ここで印付粒子 i の速度相関関数

$$\begin{aligned} Z(t) &\equiv \langle v_{ix}(0)v_{ix}(t)\rangle \\ &= \int d\boldsymbol{r}_0 \int d\boldsymbol{v}_0 v_{0x} \langle v_{ix}(t)\delta(\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}_0)\delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_0)\rangle \end{aligned} \tag{10.60}$$

を計算してみる．ここで若干紛らわしい記号であるが $\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{v}_0$ は印付粒子が取り得る初期位置と初期速度である．

ここで以下のように

$$\langle v_{ix}(t)\rangle_{n.e.} = \frac{\langle v_{ix}(t)\delta(\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}_0)\delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_0)\rangle}{\langle \delta(\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}_0)\delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_0)\rangle} \tag{10.61}$$

によって拘束付き平均 $\langle\cdots\rangle_{n.e.}$ を導入する．ここで平衡では分母から 1 体分布関数の $1/N$ 倍になる．実際，平衡では速度と位置が独立であり，i について和を取ると 1 体分布関数 $f(\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{v}_0)$ になるが，粒子の和はファクター N になるだけなので和を取る前の分母が $1/N$ の因子を含むことになる．また 1 体分布関数は位置分布 N/V と速度平衡分布 $\phi_{MB}(\boldsymbol{v};T) = \left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp[-mv^2/(2kT)]$ の積なので，空間的な密度ゆらぎを無視すれば速度相関関数は

$$Z(t) = \frac{1}{V}\int d\boldsymbol{r}_0 \int d\boldsymbol{v}_0 v_{0x}\phi_{MB}(\boldsymbol{v}_0)\langle v_{ix}(t)\rangle_{n.e.} \tag{10.62}$$

となる．

ここで印付粒子の非平衡分布関数として

$$f^{(s)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) \equiv \langle \delta(\boldsymbol{r}_i(t) - \boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{v}_i(t) - \boldsymbol{v})\rangle_{n.e.} \tag{10.63}$$

を導入すると

$$\langle v_{ix}(t)\rangle_{n.e.} = \int d\boldsymbol{r} \int d\boldsymbol{v} v_x f^{(s)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) \tag{10.64}$$

とも書ける．ここで $f^{(s)}$ を局所平衡分布

$$f^{(s)} \simeq n^{(s)}(\boldsymbol{r}, t)\phi_{MB}(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t); T(\boldsymbol{r}, t)) \tag{10.65}$$

に置き換える．ここで 4 章と同様に $n^{(s)}$, $\boldsymbol{u}$, T は印付粒子の密度，流速，温度である．従って

$$\langle v_{ix}(t)\rangle_{n.e.} = \int n^{(s)}(\boldsymbol{r}, t) u_x(\boldsymbol{r}, t) d\boldsymbol{r} \tag{10.66}$$

と書ける．

ところでフーリエ変換の定義式

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t) = \int \frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^d} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \boldsymbol{u}_k(t) \tag{10.67}$$

を用いて $\boldsymbol{u} = \int_k \boldsymbol{u}_k e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ と記すと

$$\int d\boldsymbol{r} n^{(s)} \boldsymbol{u} = \int_k \int_p \int d\boldsymbol{r} \exp[-i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{r}] n_k \boldsymbol{u}_p$$
$$= \int_k n_k \boldsymbol{u}_{-k} \tag{10.68}$$

となる．ただし

$$\int d\boldsymbol{r} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = (2\pi)^d \delta(\boldsymbol{k}) \tag{10.69}$$

を用いた．また体積 V の有限系では

$$\int_k \to \frac{(2\pi)^d}{V} \sum_k \tag{10.70}$$

という置き換えが可能である．従って

$$Z(t) = \frac{1}{dV^2} \int d\boldsymbol{r}_0 \int d\boldsymbol{u}_0 \phi_{MB}(\boldsymbol{u_0}) \sum_k n_{-k} \boldsymbol{u}_k(t) \boldsymbol{u}_0 \tag{10.71}$$

となる．

ここで

$$\boldsymbol{u}_k(t) = \boldsymbol{u}_{kl}(t) + \boldsymbol{u}_{kt}(t) \tag{10.72}$$

のように縦モード（添え字 l）と横モード（添え字 t）に分解する．横モードの線形化した流体方程式は

$$\partial_t \boldsymbol{u}_{kt}(t) = -\nu k^2 \boldsymbol{u}_{kt}(t) \tag{10.73}$$

に従う．ここで $\nu = \eta/\rho$ は動粘性係数である．よって

$$\boldsymbol{u}_{kt}(t) = \boldsymbol{u}_{kt}(0) e^{-\nu k^2 t} \tag{10.74}$$

となる．一般に縦モードは他の流体モードとカップルして複雑な運動をするが，横モードより速く緩和することが知られている．

ここで，密度場は拡散方程式に従うと考えられるので

$$n_k(t) = n_k(0) e^{-Dk^2 t} \tag{10.75}$$

という時間変化をする．ただし D は拡散係数である，ここで初期条件として実空間で局在した密度，すなわちフーリエ空間で

$$n_k(0) = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_0}, \quad \boldsymbol{u}_k(0) = \frac{1}{n} \boldsymbol{u}_0 e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_0} \tag{10.76}$$

であるとすると，3 次元系では

$$\begin{aligned} Z(t) &= \frac{1}{3V} \int d\boldsymbol{r}_0 \int d\boldsymbol{u}_0 \phi_{MB}(\boldsymbol{u}_0) \frac{1}{V} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_0 - i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_0} \\ &\quad \times \boldsymbol{u}_0 \cdot \boldsymbol{u}_0 \exp[-(D+\nu)k^2 t] \\ &= \frac{2kT}{3Vnm} \sum_k \exp[-(D+\nu)k^2 t] \\ &\to \frac{2kT}{3nm} \int_k \exp[-(D+\nu)k^2 t] \end{aligned} \tag{10.77}$$

に漸近する．ここで分子の 2 は横モードのみの減衰を考えていることに由来している．また

$$\int_k e^{-(D+\nu)k^2 t} = \frac{4\pi}{8\pi^3}\int_0^\infty dk k^2 e^{-(D+\nu)k^2 t}$$
$$= \frac{1}{4\pi^2}\left\{\frac{1}{(D+\nu)t}\right\}^{3/2}\int_0^\infty dz\sqrt{z}e^{-z}$$
$$= \frac{1}{8\pi^{3/2}}\{(D+\nu)t\}^{-3/2} \tag{10.78}$$

より

$$Z(t) = \frac{kT}{12\pi^{3/2}nm}\{(D+\nu)t\}^{-3/2} \tag{10.79}$$

となる．

ここでの議論は 3 次元に限定していたが，同様の議論を d 次元系で行えば $Z(t) \sim t^{-d/2}$ となる．ロングタイムテールは流体モードとカップルして非平衡系では普遍的に現れる．ここで示した導出法は現象論的なものであるが，より微視的な導出法も存在する．

ロングタイムテールの存在によって輸送係数は大きな影響を受ける．例えば拡散係数は d 次元系で

$$D = \frac{1}{2d}\lim_{t_c\to\infty}\int_0^{t_c} dt\langle \boldsymbol{v}(0)\cdot\boldsymbol{v}(t)\rangle \tag{10.80}$$

で与えられる．この式にロングタイムテールの式を代入すると[*5)]

$$D \sim \lim_{t_c\to\infty} t_c^{1-d/2} + \text{正則部分} \tag{10.81}$$

となる．従って $d > 2$ では有限，$d = 2$ で対数発散，$d < 2$ で発散という結果になり，輸送係数は無限系で存在しないことになる．$d \leq 2$ では系のサイズに依存した輸送係数の存在は数値実験等でも確認されており，非平衡系の特徴の一つとなっている．

---

*5) 短時間の振舞いはべき的ではなく正則である．

第 11 章
運動論的手法の輸送現象への応用

本章では 4 章で紹介したボルツマン方程式や 9 章で詳述したグリーン・久保公式を具体的な輸送現象にどのように適用するのかを簡単に紹介する．応用に重きを置いたために煩雑な計算が含まれており，また結論が明確でない問題にも触れることにする．特に焦点を当てるのは有限領域の熱伝導と電気伝導，それから電気伝導と熱伝導の相互の関係である．

11.1　有限領域の気体の熱伝導

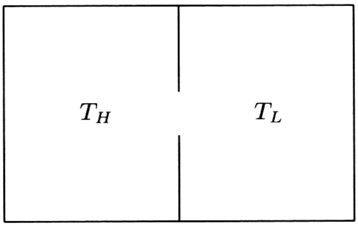
4 章でボルツマン方程式を用いた気体の熱伝導問題を詳しく解説した．しかし，異なった温度を持つ二つの平衡系を有限の伝導領域で接続するという熱伝導問題を考えると，接続による温度の不連続性が問題になる．このような温度のとびは格子熱伝導の問題でもよく知られており，普遍的に現れる問題である*1)．この熱力学量の不連続性は平衡系では観測されない現象であり，平衡系の統計熱力学を非平衡系に適用しようとするときに間違いを誘発しやすい．

11.1.1　クヌーセン効果

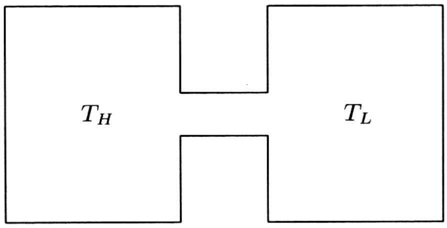
まず有限の伝導領域の熱伝導問題を論じる前に，異なった温度に保たれた平衡容器を伝導領域の長さが無視できる小孔で繋いだときに生じる熱伝導現象について簡単に紹介しよう．このような現象はクヌーセン (Knudsen) 効果として知られており，多くの教科書で取り上げられている [9], [10]．

片方の容器が高温（温度 T_H）に，もう片方の容器が低温（温度 T_L）に保たれているとする．その容器を，小さな断面積を持ち，長さが平均自由行程より十分短い管で繋ぐとする．両方の容器は平衡に保たれているので速度分布関数はそれぞれ

*1)　格子熱伝導に関しては S. Lepri, R. Livi and A. Politi, Phys. Rep. **377**, 1 (2003) を参照のこと．



(a)



(b)

図 11.1　温度 T_H と T_L の系の接続に関する (a) クヌーセン効果の模式図と (b) 有限の伝導領域を持つ系の模式図.

$$f_H(\boldsymbol{v}, T_H) = n_H \left(\frac{m}{2\pi k T_H}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{mv^2}{2kT_H}\right),$$
$$f_L(\boldsymbol{v}, T_L) = n_L \left(\frac{m}{2\pi k T_L}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{mv^2}{2kT_L}\right) \tag{11.1}$$

になる．ただし n_H, n_L はそれぞれ高温側，低温側の密度であり，$m, \boldsymbol{v}$ は気体分子の質量と速度である．

この容器を図 11.1(a) のように小孔で繋いだら，高温側から低温側へ移動する分子と低温側から高温側へ移動する分子の流れが釣り合って定常化するであろう．小孔の位置を $x = 0$ とし，$x < 0$ に高温の容器，$x > 0$ に低温の容器を置くと，この質量流バランスの式は

$$\int_+ d\boldsymbol{v} v_x f_H(\boldsymbol{v}, T_H) + \int_- d\boldsymbol{v} v_x f_L(\boldsymbol{v}, T_L) = 0 \tag{11.2}$$

となる．ただし

$$\int_+ d\boldsymbol{v} = \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z,$$
$$\int_- d\boldsymbol{v} = \int_{-\infty}^0 dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z \tag{11.3}$$

という記号を用いた．この式から直ちに平衡条件は

$$n_H\sqrt{T_H} = n_L\sqrt{T_L} \Rightarrow \frac{p_H}{\sqrt{T_H}} = \frac{p_L}{\sqrt{T_L}} \tag{11.4}$$

となる．ただし，p_H, p_L はそれぞれ高温側，低温側の圧力であり，二つ目の式には稀薄気体の状態方程式 $p_H = n_H k T_H, p_L = n_L k T_L$ を用いた．

質量流バランスが実現した状態で，有限の熱流 $\boldsymbol{q}$ が存在する．稀薄気体での

熱流の定義式 (4.18)，すなわち

$$q_x = \frac{m}{2}\left\{\int_+ d\boldsymbol{v} v^2 v_x f_H(\boldsymbol{v}, T_H) + \int_- d\boldsymbol{v} v^2 v_x f_L(\boldsymbol{v}, T_L)\right\} \tag{11.5}$$

に (11.1) 式を代入すると

$$q_x = n_H \sqrt{\frac{2T_H}{\pi m}}(T_H - T_L) \tag{11.6}$$

となる．ただし q_x は熱流 $\boldsymbol{q}$ の x 成分である．このような小孔による質量流平衡で興味深いのは (11.4) 式から分かる通り圧力や温度，密度の異なった状態が接触平衡の状態となることである．またこのとき有限の熱流が存在する．このような平衡は熱力学における等圧，等温，等密度で熱流が存在しない接触平衡とは全く異なった特徴を持つ．

11.1.2 有限の伝導領域を持つ熱伝導

さて，図 11.1(b) のように今度は T_H, T_L に保った高温容器と低温容器を平均自由行程より長い細管で繋いでみよう．ただし，細管とは断面が分子断面よりは十分大きいが，熱力学が適用できる程大きなものではないものを指す．気体がハードコア分子からなるとき管の接続点から離れた場所では 4 章で求めた熱伝導問題での解が十分良い近似解になっている．ここで陽に分布関数を書き下すと*2)

$$\begin{aligned} f(\boldsymbol{v}) &\simeq f^{(0)}\left\{1 - \frac{4q_x}{5a_{11}nkT}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2}\sum_{r\geq 1} r! a_{1r} C_x \Gamma\left(r + \frac{5}{2}\right) S_{3/2}^{(r)}(C^2)\right\} \\ &\simeq f^{(0)}\left\{1 - \frac{3}{2}\frac{q_x}{nkT}\left(\frac{\pi m}{2kT}\right)^{1/2} C_x\left(\frac{5}{2} - C^2\right)\right\} \end{aligned} \tag{11.7}$$

となる．ここで $\boldsymbol{C} = \boldsymbol{v}\sqrt{m/2kT}$, C_x は $\boldsymbol{C}$ の x 成分，$S_{3/2}^{(r)}(C^2)$ は 4 章に出てきたソニン多項式，a_{1r} は展開係数である．言うまでもないが，1 行目は線形摂動解の形式的な展開であり，2 行目では展開の第 1 項での切断近似を行った．

また 4 章では陽に書かなかったが，熱流 q_x は管の中で一定でなければならない．そのことは φ を衝突不変量として，定常状態での (4.38) 式が

$$\int d\boldsymbol{v}\varphi\boldsymbol{v}\cdot\nabla f^{(0)} = 0 \tag{11.8}$$

と書けることと関係がある．同様の式は 2 次摂動のときにも成り立ち

$$\int d\boldsymbol{v}\varphi\boldsymbol{v}\cdot\nabla f^{(1)} = 0 \tag{11.9}$$

となる．ここで $\varphi = \frac{1}{2}mv^2$ と選ぶと (11.9) 式は

$$\nabla\cdot\boldsymbol{q} = 0 \tag{11.10}$$

となる．従って空間依存性が x 方向にしかないときには q_x が空間的に一定と

*2) H.-D. Kim and H. Hayakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1904 (2003).

なる．

今，$x = 0$ を管の接続点とし，$x < 0$ に温度 T_{eq} の平衡容器があるとする．ただし T_{eq} は T_H, T_L の何れかであるとしよう．このとき，管から容器に入る分子は非平衡分布関数に従い，容器から管に入ってくる分子は平衡分布になっているとする*3)．定常状態では質量流平衡が成り立つであろう．しかし (4.6) 式，(4.8) 式で定義される密度 n と温度 T には注意が必要である．というのは分子の速度の正負によって速度分布が全く異なるために，熱流に比例した密度と温度の不整合が残る．無矛盾に議論を行うためには，(4.6) 式で定義される密度 n が平衡容器の密度 n_{eq} とも，管中の密度 n_{ne} とも異なり，温度もそれぞれが異なるとする必要がある．従って必然的に密度と温度が接続点で不連続になる．

このことを定量的に議論してみよう．今無次元変数として

$$J = q_x \frac{m^{1/2}}{n(kT_{eq})^{3/2}}, \quad \boldsymbol{c} = \boldsymbol{v}\sqrt{\frac{m}{2kT_{eq}}} \tag{11.11}$$

を導入する．また

$$n_{eq} = n(1 + aJ), \tag{11.12}$$

$$n_{ne} = n(1 + bJ), \tag{11.13}$$

$$T_{ne} = T_{eq}(1 + dJ) \tag{11.14}$$

としよう．ここで T_{ne} は非平衡状態にある管中の接続点での温度であり，とびを表す無次元パラメータ a, b, d はこれからの計算で決める．

このとき $c_x > 0$ の分子は平衡分布関数

$$f_{eq} = n(1 + aJ)\left(\frac{m}{2\pi kT_{eq}}\right)^{3/2} \exp(-c^2) \tag{11.15}$$

に従う．このうち定数部分をくくりだした $c_x > 0$ に対する無次元分布関数

$$F(\boldsymbol{c}) = \frac{1}{\pi^{3/2}} e^{-c^2}(1 + aJ) \tag{11.16}$$

を使うと便利である．同様に $c_x < 0$ に対する無次元分布関数は

$$F(\boldsymbol{c}) = \frac{1}{\pi^{3/2}} e^{-c^2}\left\{1 + J\left[b + \left(c^2 - \frac{3}{2}\right)d - \frac{3}{2}\sqrt{\pi}c_x\left(\frac{5}{2} - c^2\right)\right]\right\} \tag{11.17}$$

である．ただし (11.14) を用いて J の一次まで展開している．

この無次元分布関数を用いると (4.6) 式，(4.7) 式，(4.8) 式はそれぞれ

$$\int d\boldsymbol{c}F(\boldsymbol{c}) = 1, \tag{11.18}$$

$$\int d\boldsymbol{c}F(\boldsymbol{c})c_x = 0, \tag{11.19}$$

$$\int d\boldsymbol{c}\frac{1}{2}c^2 c_x F(\boldsymbol{c}) = \frac{J}{2\sqrt{2}} \tag{11.20}$$

*3) 厳密には管近傍の分布は平衡からずれているし，容器近傍の管中の分子の速度分布も (11.7) 式からずれているが，そのずれは小さい．

となる．(11.16), (11.17) を (11.18) に代入すると直ちに

$$a+b+\frac{3}{4}=0 \tag{11.21}$$

を得る．同様に (11.16), (11.17) を (11.18), (11.19) に代入するとそれぞれ

$$a-b-\frac{d}{2}=0, \tag{11.22}$$

$$a-b-\frac{3}{2}d=\sqrt{\frac{\pi}{2}}-\frac{15}{16}\pi \tag{11.23}$$

となる．(11.21)～(11.23) から

$$a=-\frac{3}{8}+\frac{15}{64}\pi-\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{2}}, \tag{11.24}$$

$$b=-\frac{3}{8}-\frac{15}{64}\pi+\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{2}}, \tag{11.25}$$

$$d=\frac{15}{16}\pi-\sqrt{\frac{\pi}{2}} \tag{11.26}$$

となる．ここで使ったガウス積分の公式をまとめると

$$\begin{aligned}
&\int_{\pm} d\boldsymbol{c}e^{-c^2}=\frac{\pi^{3/2}}{2}, && \int_{\pm} d\boldsymbol{c}c_x e^{-c^2}=\pm\frac{\pi}{2},\\
&\int_{\pm} d\boldsymbol{c}c^2 e^{-c^2}=\frac{3}{4}\pi^{3/2}, && \int_{\pm} d\boldsymbol{c}c_x^2 e^{-c^2}=\frac{1}{4}\pi^{3/2},\\
&\int_{\pm} d\boldsymbol{c}c^2 c_x e^{-c^2}=\pm\pi, && \int_{\pm} d\boldsymbol{c}c^2 c_x^2 e^{-c^2}=\frac{5}{8}\pi^{3/2},\\
&\int_{\pm} d\boldsymbol{c}c^4 c_x^2 e^{-c^2}=\frac{35}{16}\pi^{3/2}, && \int_{\pm} d\boldsymbol{c}c^4 c_x e^{-c^2}=\pm 3\pi
\end{aligned} \tag{11.27}$$

である．

具体的なとびの値はそれほど重要ではないが，非平衡状態にある管と平衡容器を接続すると密度や温度といった熱力学変数に熱流に比例したとびがあることは重要である．このような議論は平衡容器と非平衡容器を直接接続するときも有効である．従って平衡熱力学で用いることのできる仕切り壁の出し入れによる操作や，異なった熱力学状態にある容器の接続といった操作は，非平衡系では有効ではない．

このような物理量の境界近傍での不連続性は普遍的に成り立っている．例えば固体壁と気体の間には平均自由行程と流体変数の変化の特徴的長さスケールの比に比例した温度の不連続性があることが知られている．また速度についても流体力学で仮定されている粘着境界条件は近似的な法則であり，境界近傍では滑りがあることが知られている．

11.2 有限領域での電気伝導

11.2.1 ランダウアー公式

前節と同様に図 11.2 のような状況下での電気伝導問題も考えることができ

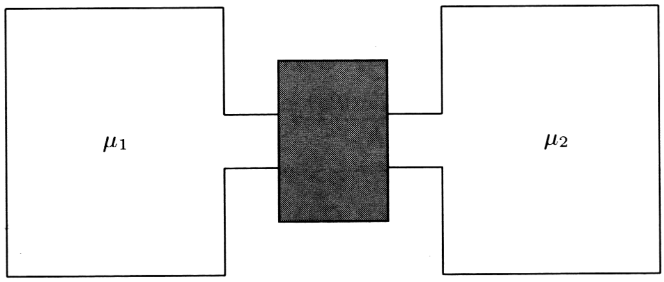


図 11.2 化学ポテンシャル μ_1 と μ_2 の系の接続の模式図．狭くなっている伝導領域はリード線を表し，真ん中の網がかかった部分は試料を表す．

る．この場合，前節で考えた温度を一定に保った平衡容器の代わりに化学ポテンシャルが一定に保たれた粒子溜めを置く．その間にはリード線に挟まれた試料を置くことにしよう．このような有限系での電気伝導は近年のメゾスコピック系あるいはナノスケールの物理の進展に伴い，多くの教科書で取り上げられる基本的問題となっている[35]~[37]．奇しくも久保亮五が久保理論を発表した同じ年にランダウアー (Landauer) がランダウアー公式と呼ばれる電気伝導の公式を発表した*4)．既に 9 章で述べた通り，本来久保による電気伝導の理論は無限系をイメージしたものであり，有限系への適用が可能かどうかは疑問が残るところがある*5)．一方，ランダウアー公式は，最初から有限の長さのリード線と試料を考え，その両端に粒子溜めをつけるという設定に基づいており，メゾスコピック系の議論に適した公式として広く使われている．

ここでごく簡単にランダウアー公式の考え方を紹介しよう．二つの電子溜めの化学ポテンシャルに差があると電流が流れることに着目する．二つの電子溜めの化学ポテンシャルをそれぞれ μ_1, μ_2 とし $\mu_1 > \mu_2$ が充たされているとする．電子はほぼ完全縮退したフェルミ粒子と考えられるので，μ_2 より小さいエネルギーを持つ電子の伝導への寄与はない．μ_1, μ_2 の電子溜めに対応した運動量を p_1, p_2 とすると，μ_1 の電子溜めから μ_2 の電子溜めへ移動する電子の占有し得る状態数は $2(p_1 - p_2)/h = (p_1 - p_2)/\pi\hbar$ である．ただし因子 2 はスピン縮退を考慮した．ここで μ_1 と μ_2 に大きな差がなければ，容器 1 近傍で

$$\mu_1 - \mu_2 = \frac{d\epsilon(p_1)}{dp_1}(p_1 - p_2) \tag{11.28}$$

と展開できる．ただし $\epsilon(p)$ は運動量 p を持つ電子のエネルギーである．電子の群速度が $d\epsilon/dp$ であることから，リード線に流れ込む電流は

$$J_1 = 2e\frac{p_1 - p_2}{h}\frac{d\epsilon}{dp_1} = \frac{2e(\mu_1 - \mu_2)}{h} \tag{11.29}$$

*4) G. P. Landauer, IBM J. Res. Dev. **1**, 223 (1957).

*5) (9.19) 式の下での議論参照．しかし他の導出法では文字通り無限系で考える必要はないと思われるので，数学的問題として斥けることは可能かもしれない．

となる．流れ込んだ電流のうち幾らかは試料に反射され，いくらかが透過する．その透過係数を $\mathcal{T}$ と置けば

$$J = \frac{2e(\mu_1 - \mu_2)}{h}\mathcal{T} \tag{11.30}$$

となる．化学ポテンシャルと電位差 V の関係が $\mu_1 - \mu_2 = eV$ で与えられるのでコンダクタンス G は

$$G = \frac{J}{V} = \frac{2e^2}{h}\mathcal{T} \tag{11.31}$$

となる．このようにランダウアー公式は，極めて直感的に導かれた．

ちなみにここでの導き方ではリード線と試料の間の接触抵抗等を考えていない．前節に対応して言えば，接触点での物理量の不連続性は考慮されていないもので 2 端子公式と呼ばれる．このような問題を解決するために，導線と粒子溜めの間に電流が流れないように化学ポテンシャルを調整した端子をそれぞれ繋いだ 4 端子公式というものがある．

ここでランダウアー公式の問題点やその拡張の詳細については議論しない．ここで問題にするのはこのような系の電気伝導にグリーン・久保公式が適用できるのかということである．

11.2.2 グリーン・久保公式によるランダウアー公式の導出

実はグリーン・久保公式を用いてもランダウアー公式を導くことができる．その中で最も初等的に扱っているのは文献[37] の解説に書かれた川畑によるものである．以下で彼の議論を追ってみよう．

川畑は第二量子化の手法を使ったので若干の準備が必要である．一般に第一量子化された演算子 F に対して

$$F = \sum_{i,k} a_{i,k} c_i^\dagger c_k \tag{11.32}$$

と $c_i c_k + c_k c_i = c_i^\dagger c_k^\dagger + c_k^\dagger c_i^\dagger = 0$ 及び $c_i^\dagger c_k + c_k c_i^\dagger = \delta_{i,k}$ を充たすフェルミオンの生成消滅演算子 $c_i^\dagger$，c_k で展開するとき

$$F = \sum_{f,g} F_{fg} c_f^\dagger c_g \tag{11.33}$$

と書ける．ただし

$$F_{fg} \equiv \langle \psi_f | F | \psi_g \rangle \tag{11.34}$$

であり，$|\psi_g\rangle = c_g^\dagger|0\rangle$ は状態 g の固有状態を表す固有ベクトルである*6)．

(11.33) 式の証明は簡単である．(11.33) 式に $|\psi_g\rangle$ の定義式と (11.32) 式を代入し，フェルミオンの交換関係を用いると

*6) 言うまでもないが $|0\rangle$ は温度 $T = 0$ の基底状態．

$$F_{fg} = \sum_{i,k} a_{i,k} \langle 0| c_f c_i^\dagger c_k c_g^\dagger |0\rangle = \sum_{i,k} a_{i,k} \langle 0| (\delta_{fi} + c_i^\dagger c_f)(\delta_{kg} + c_g^\dagger c_k) |0\rangle$$
$$= \sum_{i,k} a_{i,k} (\delta_{fi}\delta_{kg} + \delta_{fi} \langle 0| c_g^\dagger c_k |0\rangle + \delta_{kg} \langle 0| c_i^\dagger c_f |0\rangle + \langle 0| c_i^\dagger c_f c_g^\dagger c_k |0\rangle)$$
$$= \sum_{i,k} a_{i,k} \delta_{fi} \delta_{kg} = a_{f,g} \tag{11.35}$$

が成り立つ．ただし 2 行目から 3 行目には $c_k|0\rangle = 0$ を用いた．よって (11.33) 式が証明された．

さて質量 m の電子がポテンシャル $V(x)$ 中に存在し

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) = H_0 + U(x) \tag{11.36}$$

で表されるハミルトニアンに外場 $e\phi(x)$ を加えたときの電流について考える．ここでポテンシャル $U(x)$ は試料のみに存在し，リード線上では $U(x) = 0$ と考えると分かりやすい*7)．

グリーン・久保公式をこの問題に適用するにはちょっとした工夫が必要である．初等電磁気学によれば定常電場 $\boldsymbol{E}$ 中での荷電粒子の微小変位 $\delta \boldsymbol{r}_i$ による電位変化 $\delta\phi_i$ は $\delta\phi_i = -\delta\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{E}$ であり，その時間微分は $\dot{\phi}_i = -\dot{\boldsymbol{r}}_i \cdot \boldsymbol{E}$ である．荷電粒子が多数分布しているとすると電位の時間変化率はその個々の荷電粒子の寄与の足し合わせなので $\dot{\phi} = -\sum_i \dot{\boldsymbol{r}}_i \cdot \boldsymbol{E}$ となる．電流密度 $\boldsymbol{j}$ は $\boldsymbol{j} = -\frac{1}{V}\sum_i e\boldsymbol{v}_i$ であるので $\boldsymbol{j} \cdot \boldsymbol{E} = e\dot{\phi}/V$ という関係が成り立つ．ただし V は考えている領域の体積である．

その他の注意事項としてグリーン・久保公式の計算に際して 9 章ではカノニカル分布を想定して説明したが，この章ではグランドカノニカル分布で考えた方がよい．従ってハミルトニアン H を $H \to \mathcal{H} \equiv H - \mu N$ と置き換えて，平均値 $\langle \cdots \rangle_{eq}$ を $tr\{e^{-\beta\mathcal{H}} \cdots\}/tre^{-\beta\mathcal{H}}$ と考えればよい．ここで μ, N は局所的な化学ポテンシャルと粒子数とする．

考えている系では $\boldsymbol{j} = j\boldsymbol{e}_x$, $\boldsymbol{E} = E\boldsymbol{e}_x$ が成り立つとする．ここで $\boldsymbol{e}_x$ は x 軸方向の単位ベクトルである．グリーン・久保公式 (9.37) 式の両辺に E をかけると

$$j = V\int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle j(-i\hbar\lambda) E j(t) \rangle_{eq}$$
$$= e\int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle \dot{\phi}(-i\hbar\lambda) j(t) \rangle_{eq} \tag{11.37}$$

となる．ただし V は伝導領域の体積であり

$$\dot{\phi}(-i\hbar\lambda) = e^{\lambda\mathcal{H}}\dot{\phi}e^{-\lambda\mathcal{H}}, \quad j(t) = e^{i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}} j e^{-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}} \tag{11.38}$$

である．この式の電流密度を電流に置き直すと

*7) 9 章の議論との対応を考えるときは (11.36) 式の H を 9 章での H_0 と考え，それに摂動項 $e\phi$ が加わっている状況を考える．

$$J = e\int_0^\infty dt\int_0^\beta d\lambda\langle\dot{\phi}(-i\hbar\lambda)J(t)\rangle_{eq} \tag{11.39}$$

となる．(11.39) 式は古典系の (9.67) に対応しており，川畑が着目した線形応答理論のユニークな一表現である．

(11.38) に (11.33) を用い，電流密度を電流に直すと

$$\dot{\phi}(-i\hbar\lambda) = \sum_{f,g} e^{\lambda(\epsilon_f-\epsilon_g)}\dot{\phi}_{fg}c_f^\dagger c_g, \quad J(t) = \sum_{f,g} e^{\frac{it}{\hbar}(\epsilon_f-\epsilon_g)}J_{fg}c_f^\dagger c_g \tag{11.40}$$

となる．ただし $H|\psi_f\rangle = \epsilon_f|\psi_f\rangle$ とした．よって

$$\begin{aligned}
&\langle\dot{\phi}(-i\hbar\lambda)J(t)\rangle_{eq}\\
&= \sum_{f,g,l,m}\exp\left[\lambda(\epsilon_f-\epsilon_g)+\frac{it}{\hbar}(\epsilon_l-\epsilon_m)\right]\dot{\phi}_{fg}J_{lm}\langle c_f^\dagger c_g c_l^\dagger c_m\rangle_{eq}\\
&= \sum_{f,g}\exp\left[(\epsilon_f-\epsilon_g)\left(\lambda-\frac{it}{\hbar}\right)\right]\langle c_f^\dagger c_g c_g^\dagger c_f\rangle_{eq}\dot{\phi}_{fg}J_{gf}
\end{aligned} \tag{11.41}$$

となる．ただし 1 行目から 2 行目には期待値 $\langle\cdots\rangle_{eq}$ の定義がトレースであることから生成消滅演算子の添え字が等しい項以外の寄与がないことを用いた．従って

$$J = e\int_0^\infty dt\int_0^\beta d\lambda\sum_{f,g}\exp\left[(\epsilon_f-\epsilon_g)\left(\lambda-\frac{it}{\hbar}\right)\right]\langle c_f^\dagger c_g c_g^\dagger c_f\rangle_{eq}\dot{\phi}_{fg}J_{gf} \tag{11.42}$$

となる．一般に量子系の電気伝導は十分低温と考えられるので $\beta\to\infty$ の極限を考えればよく (11.42) 式は

$$J \simeq e\int_0^\infty dt\int_0^\infty d\lambda\sum_{f,g}\exp\left[(\epsilon_f-\epsilon_g)\left(\lambda-\frac{it}{\hbar}\right)\right]\langle c_f^\dagger c_g c_g^\dagger c_f\rangle_{eq}\dot{\phi}_{fg}J_{gf} \tag{11.43}$$

としてよい．

ここでブロッホ・ドミニシス (Bloch-de Dominicis) の定理によれば（演習問題 11.1）

$$\langle c_f^\dagger c_g c_g^\dagger c_f\rangle_{eq} = \langle c_f^\dagger c_f c_g c_g^\dagger\rangle_{eq} = \langle c_f^\dagger c_f\rangle_{eq}\langle c_g c_g^\dagger\rangle_{eq} \tag{11.44}$$

となるので

$$\begin{aligned}
\langle c_f^\dagger c_g c_g^\dagger c_f\rangle_{eq} &= f_f(1-f_g); \quad \langle c_f^\dagger c_g\rangle = \delta_{f,g}f_f,\\
f_f &= \frac{1}{1+e^{\beta(\epsilon_f-\mu)}}
\end{aligned} \tag{11.45}$$

と書ける．従って

$$\begin{aligned}
\langle c_f^\dagger c_g c_g^\dagger c_f\rangle_{eq}\int_0^\beta d\lambda\exp[\lambda(\epsilon_f-\epsilon_g)] &= f_f(1-f_g)\frac{e^{\beta(\epsilon_f-\epsilon_g)}-1}{\epsilon_f-\epsilon_g}\\
&= \frac{f_g-f_f}{\epsilon_f-\epsilon_g}
\end{aligned} \tag{11.46}$$

となる．ただし化学ポテンシャル μ はフェルミエネルギー ϵ_F と近似でき

ることを用いた．また $\theta(x)$ をステップ関数（$x > 0$ に対して $\theta(x) = 1$, $x < 0$ で $\theta(x) = 0$）とすると，フェルミエネルギー ϵ_F のフェルミ面近傍では $f_f = \theta(\epsilon_F - \epsilon_f) + \frac{df_f}{d\epsilon}(\epsilon_f - \epsilon_F)$ と近似でき，

$$\frac{f_g - f_f}{\epsilon_f - \epsilon_g} \simeq \frac{\frac{df_f}{d\epsilon}(\epsilon_g - \epsilon_F) - \frac{df_g}{d\epsilon}(\epsilon_f - \epsilon_F)}{\epsilon_f - \epsilon_g} = \delta(\epsilon_g - \epsilon_F) \tag{11.47}$$

となる．また $\int_{-\infty}^{\infty} d\lambda e^{ik\lambda} = 2\pi\delta(k)$ であるので，$\int_0^{\infty} d\lambda e^{i(\epsilon_f - \epsilon_g)\lambda} = \pi\delta(\epsilon_f - \epsilon_g)$ となり，結局

$$J = \pi e\hbar \sum_{f,g} \delta(\epsilon_f - \epsilon_F)\delta(\epsilon_g - \epsilon_F)\dot{\phi}_{fg} J_{gf} \tag{11.48}$$

となる．

一方，一般に $i\hbar\dot{\phi} = \phi H - H\phi$ が成り立つので

$$\begin{aligned}
e\dot{\phi}_{fg} &= \frac{ie}{\hbar}\int dx \psi_f^*(H\phi - \phi H)\psi_g \\
&= -\frac{ie\hbar}{2m}\int dx \psi_f^*\left[\frac{d^2}{dx^2}(\phi\psi_g) - \phi\frac{d^2}{dx^2}\psi_g\right] \\
&= \frac{ie\hbar}{2m}\int dx \psi_f^*\left\{\phi\frac{d^2}{dx^2}\psi_g - \frac{d^2}{dx^2}(\phi\psi_g)\right\} \\
&= \frac{ie\hbar}{2m}\int dx \left\{\frac{d}{dx}(\psi_f^*\psi_g)\frac{d\phi}{dx} - 2\psi_f^*\frac{d\phi}{dx}\frac{d\psi_g}{dx}\right\} \\
&= \frac{ie\hbar}{2m}\int dx \left\{\left(\frac{d\psi_f^*}{dx}\psi_g - \psi_f^*\frac{d\psi_g}{dx}\right)\frac{d\phi}{dx}\right\} \\
&= -\int dx J_{fg}(x)\frac{d}{dx}\phi(x)
\end{aligned} \tag{11.49}$$

である．ただし，3 行目から 4 行目へは 3 行目の右辺第 2 項の項別微分をした後に $\psi_f^*\psi_g\frac{d^2}{dx^2}\phi$ の項を部分積分している．また積分は伝導領域の全領域にわたるもので $-L/2 < x < L/2$ になる．

$$J_{fg} = \frac{ie\hbar}{2m}\left\{\psi_f^*\frac{d}{dx}\psi_g - \frac{d}{dx}\psi_f^* \cdot \psi_g\right\} \tag{11.50}$$

は量子力学的な電流カレントの表現である．また

$$\frac{d}{dx}J_{fg} = -\frac{ie}{\hbar}\{\psi_f^* H\psi_g - (H\psi_f^*)\psi_g\} \tag{11.51}$$

が成り立つ．ここで

$$H\psi_g = \epsilon_g\psi_g, \quad H\psi_f^* = \epsilon_f\psi_g^* \tag{11.52}$$

より

$$\frac{d}{dx}J_{fg} = -\frac{ie}{\hbar}(\epsilon_g - \epsilon_f)(\psi_f^*\psi_g) \to 0 \quad (\epsilon_f \to \epsilon_g) \tag{11.53}$$

が成り立つ．よって $\epsilon_f = \epsilon_g$ では電荷の保存 $dJ_{fg}/dx = 0$ が成立する．

(11.49) 式を (11.48) 式に代入すると

$$J = -\pi\hbar \sum_{f,g} \delta(\epsilon_f - \epsilon_F)\delta(\epsilon_g - \epsilon_F) \int_{-L/2}^{L/2} dx' J_{fg}(x') \frac{d}{dx'}\phi(x') J_{gf}(x) \tag{11.54}$$

となる．更に $dJ_{fg}/dx = 0$ より $J_{fg}(x) = J_{fg}(x')$ である．よって (11.54) 式は

$$J = \pi\hbar \sum_{f,g} \delta(\epsilon_f - \epsilon_F)\delta(\epsilon_g - \epsilon_F)|J_{fg}|^2 \delta\phi \tag{11.55}$$

となる．ただし $\delta\phi = \phi(-L/2) - \phi(L/2)$ である．従って

$$J = G\delta\phi \tag{11.56}$$

と書ける．ただしコンダクタンス G は

$$G = \pi\hbar \sum_{f,g} \delta(\epsilon_f - \epsilon_F)\delta(\epsilon_g - \epsilon_F)|J_{fg}|^2 \tag{11.57}$$

である．

コンダクタンスの具体的表式を求めるには問題設定に即して波動関数を求める必要がある．ここで簡単のために $U(x)$ は $x = 0$ について対称，リード線領域 $|x| > a$ で $U(x) = 0$ としよう．このときシュレディンガー方程式の解は対称解 $\psi_s(x)$ と反対称解 $\psi_a(x)$ の線形結合で与えられる．ここで

$$\psi_s(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos(k|x| + \delta_s), \tag{11.58}$$

$$\psi_a(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \mathrm{sign}(x) \sin(k|x| + \delta_a) \tag{11.59}$$

となる．ただし $x > 0$ に対して $\mathrm{sign}(x) = 1$, $x < 0$ に対して $\mathrm{sign}(x) = -1$ である．(11.58), (11.59) を (11.50) に代入すると

$$\begin{aligned} J_{as} &= \frac{ie\hbar}{2m} \left\{ \psi_a^* \frac{d}{dx}\psi_s - \frac{d}{dx}\psi_a^* \cdot \psi_s \right\} \\ &= -\frac{ie\hbar k}{mL} \cos(\delta_s - \delta_a) \end{aligned} \tag{11.60}$$

となる．よってコンダクタンスは

$$\begin{aligned} G &= \pi\hbar \sum_{a,s} \delta(\epsilon_a - \epsilon_F)\delta(\epsilon_s - \epsilon_F) \frac{2e^2\epsilon_k}{mL^2} \cos^2(\delta_s - \delta_a) \\ &= \pi\hbar \frac{L^2}{4\pi^2\hbar^2} 4 \frac{2me^2}{mL^2} \int \frac{d\epsilon_a}{\sqrt{2\epsilon_a}} \int \frac{d\epsilon_s}{\sqrt{2\epsilon_s}} \epsilon_k \delta(\epsilon_a - \epsilon_F)\delta(\epsilon_s - \epsilon_F) \cos^2(\delta_s - \delta_a) \\ &= \frac{2e^2}{h} \cos^2(\delta_s - \delta_a) \end{aligned} \tag{11.61}$$

となる．ただしファクター 4 はスピン縮退度の 2 乗である．

(11.61) 式のコンダクタンスの表式はランダウアー公式に一致する．実際

$$\psi(x) = e^{i\delta_s}\psi_s(x) + ie^{i\delta_a}\psi_a(x) \tag{11.62}$$

という波動関数を考えると

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{1}{2L}} e^{ikx}(e^{2i\delta_s} + e^{2i\delta_a}) & (x > a) \\ \sqrt{\dfrac{2}{L}} e^{ikx} + \sqrt{\dfrac{1}{2L}} e^{-ikx}(e^{2i\delta_s} - e^{2i\delta_a}) & (x < -a) \end{cases} \tag{11.63}$$

となる．これを用いて透過率を計算すると

$$\mathcal{T} = \frac{1}{4}|e^{2i\delta_s} + e^{2i\delta_a}|^2 = \cos^2(\delta_s - \delta_a) \tag{11.64}$$

となり，(11.31) に代入したコンダクタンスは (11.61) 式の結果と一致する．

以上のように境界の影響を考えなくてよい簡単な場合のコンダクタンスの表式はグリーン・久保公式によるものと 2 端子ランダウアー公式によるものが一致する．しかし有限系にグリーン・久保公式を適用してよいのか，またベクトルポテンシャルの影響を切り離してよいのか，伝導領域の波動関数を単純な 1 次元モデルからもっともらしいものに変更したときどうなるのか，といった疑問は残っている．

11.3 熱伝導と電気伝導のカップリング

前節で量子系の電気伝導を，その前に古典系の熱伝導を論じた．両者の間にアナロジーが成り立つのが読み取れるが，そもそも古典的なアプローチで考えた際に何故電気伝導が今まで議論されてこなかったのか，何が特殊で何が普遍的に正しいことなのかをまとめることが求められる．こういった観点からボルツマン方程式に基づく半古典的解析を行うと，有限温度系では電気伝導と熱伝導は独立ではなく，両者の間の関係が存在することが分かる．そのことをここで簡単に紹介しておこう*8)．

まず現象論的に化学ポテンシャルと温度勾配，熱流と電場等の関係式を導こう*9)．熱平衡では温度一定とともに媒質の至るところで化学ポテンシャル μ と外場中の粒子のエネルギーの和が一定になる．電子の平衡条件を考えるならば粒子のエネルギーは電場のポテンシャル ϕ を用いて $-e\phi$ と書けるので，平衡条件は T, $\mu - e\phi$ がそれぞれ一定，すなわち $\nabla T = 0$, $\nabla\mu + e\boldsymbol{E} = 0$ となる．ただし電場とポテンシャルの関係式 $\boldsymbol{E} = -\nabla\phi$ を使っている．従って電流密度 $\boldsymbol{j}$ と一般化された熱流（散逸的なエネルギー流）$\boldsymbol{q}'$ は上記の条件を充たすときにゼロになる．

さて空間的に一様な場合の電流密度と電場の関係はよく知られたオームの法則

$$\boldsymbol{j} = \sigma\boldsymbol{E} \tag{11.65}$$

---

*8)　この節では簡単のためボルツマン定数を 1 とする．また議論は大体文献 [4], [10] に沿っている．

*9)　(11.73), (11.74) を導くまでの議論は E. M. Lifshitz, L. D. Landau and L. P. Pitaevskii, Electrodynamics of Continuous Media, Second Edition: Volume 8 (Course of Theoretical Physics), Pergamon Press, 1984 に依る．

に従う．この式を不均一に加熱された金属に拡張すると，電気伝導率 σ を用いて

$$\boldsymbol{E} + \frac{1}{e}\nabla\mu = \frac{1}{\sigma}\boldsymbol{j} + \alpha\nabla T \tag{11.66}$$

の形に書くことができる．ここで α は熱電気定数と呼ばれる定数である．また左辺第 2 項の化学ポテンシャルは平衡状態で $\boldsymbol{E} + \nabla\mu/e = 0$ となることを考慮して導入した．

一方，エネルギー流を考えるとき，4 章で導入した熱流から $(\phi - \mu/e)\boldsymbol{j}$ を分離する必要がある．後者は既に述べた通り荷電粒子がエネルギーを運ぶことと，それに伴う化学ポテンシャルの変化に由来した項である．しかし $\boldsymbol{q} - (\phi - \mu/e)\boldsymbol{j}$ は電位や化学ポテンシャルに依存せず，電流密度と同様に電場と温度勾配の一次で展開できる．差しあたってこの式を

$$\boldsymbol{q}' \equiv \boldsymbol{q} - \left(\phi - \frac{\mu}{e}\right)\boldsymbol{j} = \beta\boldsymbol{E} - \gamma\nabla T \tag{11.67}$$

と書く．ただし β, γ は逆温度や摩擦係数と無関係な定数である．オンサーガーの相反定理を考慮すると β は α と関係づけることができる．

このために全領域のエントロピー生成率 dS/dt を計算する．等積系では TdS/dt はエネルギーの時間変化率に等しく，それは熱流の面積分にマイナスをつけたものに等しい．ガウスの定理を用いると

$$\frac{dS}{dt} = -\int \frac{\nabla\cdot\boldsymbol{q}}{T} d\boldsymbol{r} \tag{11.68}$$

と書くことができる．更に定常電流系では $\nabla\cdot\boldsymbol{j} = 0$ かつ $\boldsymbol{E} = -\nabla\phi$ が成り立つので

$$\begin{aligned}\frac{1}{T}\nabla\cdot\boldsymbol{q} &= \frac{1}{T}\left\{\nabla\cdot\boldsymbol{q}' + \nabla\cdot\left(\left(\phi - \frac{\mu}{e}\right)\boldsymbol{j}\right)\right\} \\ &= \frac{1}{T}\nabla\cdot\boldsymbol{q}' - \frac{(\boldsymbol{E} + \frac{\nabla\mu}{e})\cdot\boldsymbol{j}}{T}\end{aligned} \tag{11.69}$$

が成り立つ．第 1 項は部分積分できるのでエントロピーの時間変化率は

$$\frac{dS}{dt} = \int \left\{\frac{(\boldsymbol{E} + \frac{\nabla\mu}{e})\boldsymbol{j}}{T} - \frac{\boldsymbol{q}'\cdot\nabla T}{T^2}\right\} d\boldsymbol{r} \tag{11.70}$$

となる．

この公式を 6 章の議論に当てはめて考えよう．時間変化する量を $\dot{x}_1 = \boldsymbol{j}$, $\dot{x}_2 = \boldsymbol{q}'$ とすると，それに対応した一般化力は $X_1 = -(\boldsymbol{E} + \nabla\mu/e)/T$, $X_2 = \nabla T/T^2$ になる*10)．従って関係式

$$\begin{aligned}\boldsymbol{j} &= \sigma T\frac{\boldsymbol{E} + \nabla\mu/e}{T} - \sigma\alpha T^2\frac{\nabla T}{T^2}, \\ \boldsymbol{q}' &= \beta T\frac{\boldsymbol{E} + \nabla\mu/e}{T} - \gamma T^2\frac{\nabla T}{T^2}\end{aligned} \tag{11.71}$$

が成り立つ．ここで相反定理を用いると，係数間に関係式 $\sigma\alpha T^2 = \beta T$ が必要になる．

---

*10) より正確にはその各成分になる．

従って $\boldsymbol{q}' = \sigma\alpha T(\boldsymbol{E} + \nabla\mu/e) - \gamma\nabla T$ を得る．ここで (11.66) によって，$\boldsymbol{E} + \nabla\mu/e$ を $\boldsymbol{j}$, ∇T で表すと

$$\boldsymbol{q}' = \alpha T\boldsymbol{j} - \kappa\nabla T \tag{11.72}$$

を得る．ここで $\kappa = \gamma - T\alpha^2\sigma$ は電流が存在しないときの熱伝導を決めていることから，通常の熱伝導率と同じである．

今までの議論をまとめると系を支配する方程式は

$$\boldsymbol{E} + \frac{1}{e}\nabla\mu = \frac{1}{\sigma}\boldsymbol{j} + \alpha\nabla T, \tag{11.73}$$

$$\boldsymbol{q}' = \alpha T\boldsymbol{j} - \kappa\nabla T \tag{11.74}$$

となる．(11.74) に (11.73) を代入すると

$$\boldsymbol{q}' = \sigma\alpha T\left(\boldsymbol{E} + \frac{1}{e}\nabla\mu\right) - (\kappa + \alpha^2\sigma T)\nabla T \tag{11.75}$$

と書ける．

4 章で出てきた線形化ボルツマン方程式に電場 $\boldsymbol{E}$ を加えて定常化させた方程式は

$$-e\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}}f^{(0)} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla f^{(0)} = -n^2 I(\Phi^{(1)}) \tag{11.76}$$

と書ける．ここで $f = f^{(0)}(1 + \Phi^{(1)} + \cdots)$ という分布関数の展開を用いた．更に $\rho(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t) = f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)/n(\boldsymbol{r},t)$ とする ρ を導入し，$\rho = \rho_0 + \delta\rho + \cdots$ と展開する．すると定常線形化ボルツマン方程式は

$$-e\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}}\rho_0 + \boldsymbol{v}\cdot\nabla\rho_0 = -I(\delta\rho) \tag{11.77}$$

となる．ここで $\boldsymbol{v} = \partial\epsilon/\partial\boldsymbol{p}$ なので $\partial_{\boldsymbol{p}}\rho_0 = \partial_{\boldsymbol{p}}\epsilon\partial_\epsilon\rho_0$ となることを用いると

$$-e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}\frac{\partial\rho_0}{\partial\epsilon} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla\rho_0 = -I(\delta\rho) \tag{11.78}$$

となる．ρ_0 の $\boldsymbol{r}$ による微分は $\mu =$ 一定の下で行う．すると

$$\frac{\partial\rho_0}{\partial T} = -\frac{\epsilon-\mu}{T}\frac{\partial\rho_0}{\partial\epsilon} \tag{11.79}$$

となる．従って (11.78) 式は

$$\left(e\boldsymbol{E} + \frac{\epsilon-\mu}{T}\nabla T\right)\cdot\boldsymbol{v}\frac{\partial\rho_0}{\partial\epsilon} = I(\delta\rho) \tag{11.80}$$

となる．電子のスピン縮退度 2 を考慮すると電流密度と一般化された熱流は分布関数を用いて

$$\boldsymbol{j} = -e\int\boldsymbol{v}\delta\rho\frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{11.81}$$

$$\boldsymbol{q}' = \int(\epsilon-\mu)\boldsymbol{v}\delta\rho\frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tag{11.82}$$

と表される．

伝導電子の不純物原子による散乱は弾性的であるとすると衝突は粒子を等エネルギー面に沿って動かすことになる．このことから解の形を

$$\delta\rho = \frac{\partial \rho_0}{\partial \epsilon}\left(e\boldsymbol{E} + \frac{\epsilon - \mu}{T}\nabla T\right)\cdot \boldsymbol{\xi}(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{\xi} \tag{11.83}$$

と仮定できる．(11.83) を (11.80) に代入すると線形方程式

$$\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A} = I(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{\xi}) \to \boldsymbol{v} = I(\boldsymbol{\xi}) \tag{11.84}$$

を得る．よって (11.81) に (11.83) を代入すると

$$\boldsymbol{j} = -e\int\left\{e(\boldsymbol{E}\boldsymbol{\xi})\boldsymbol{v} + \frac{\epsilon-\mu}{T}(\boldsymbol{\xi}\nabla T)\boldsymbol{v}\right\}\frac{\partial\rho_0}{\partial\epsilon}\frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tag{11.85}$$

を得る．

(11.85) 式の右辺第 1 項より電気伝導率テンソルは

$$\sigma_{\alpha\beta} = -e^2\int v_\alpha\xi_\beta\frac{\partial\rho_0}{\partial\epsilon}\frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tag{11.86}$$

となる．テンソルの等方性 $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}$ を仮定すると，電気伝導率は

$$\sigma = -\frac{e^2}{3}\int \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\xi}\frac{\partial\rho_0}{\partial\epsilon}\frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tag{11.87}$$

になる．ここで低温近似を行うと

$$\frac{\partial\rho_0}{\partial\epsilon} = -\delta(\epsilon-\epsilon_F), \quad \int\cdots\delta(\epsilon-\epsilon_F)d^3p = \int\cdots\frac{dS_F}{v_F} \tag{11.88}$$

と書ける．ただし dS_F はフェルミ面の面積要素，v_F はフェルミ面での速さである．ここで $J \equiv \int \boldsymbol{\xi}\cdot\boldsymbol{v}dS_F/(v_F(2\pi\hbar)^3)$ を導入すると

$$\sigma = \frac{2}{3}e^2 J_F \tag{11.89}$$

となる．ただし J_F は積分 J をフェルミ面で評価したものである．

一方，(11.85) 式の右辺第 2 項を $-\zeta_{\alpha\beta}\nabla_\beta T$ と書くと

$$\zeta_{\alpha\beta} = e\int\frac{\epsilon-\mu}{T}\xi_\alpha v_\beta\frac{\partial\rho_0}{\partial\epsilon}\frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{11.90}$$

ここでも等方性を仮定すると

$$\zeta = \frac{2e}{3T}\int(\epsilon-\mu)(\boldsymbol{\xi}\cdot\boldsymbol{v})\frac{\partial\rho_0}{\partial\epsilon}\frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{11.91}$$

この式と (11.73) 式と比較することで $\alpha\sigma = \zeta$ という関係式が成り立つ．更に

$$\alpha\sigma = \frac{2e}{3T}\int J\eta\frac{\partial\rho_0}{\partial\eta}d\eta \tag{11.92}$$

となる．ただし $\eta = \epsilon - \mu$ であり，J は (11.89) の 1 行上で定義されている．

ここで平衡分布はフェルミ分布 $\rho_0 = 1/(e^{\eta/T}+1)$ であることから

$$\frac{\partial\rho_0}{\partial\epsilon} = -\frac{1}{T(e^{\eta/T}+1)(1+e^{-\eta/T})} \tag{11.93}$$

となる．$\eta \to \pm\infty$ でこの関数は指数関数的に減衰することから (11.92) 式の積分範囲は $-\infty$ から ∞ と置き換えてよい．また積分の主たる寄与が $|\eta| = T$ の近傍からくるので

$$J \simeq J_F + \eta\frac{dJ}{d\epsilon_F} \tag{11.94}$$

と展開できる．従って

$$\alpha\sigma = \frac{2e}{3T}\frac{dJ}{d\epsilon_F}2\int_0^\infty d\eta\eta^2\frac{\partial\rho_0}{\partial\eta} = -\frac{8e}{3T}\frac{dJ}{d\epsilon_F}\int_0^\infty d\eta\rho_0\eta \tag{11.95}$$

となる．ただし最終式に到達するために部分積分を行った．ここで

$$\int_0^\infty \frac{\eta}{e^{\eta/T}+1} = T^2\int_0^\infty dx\frac{xe^{-x}}{e^{-x}+1} = T^2\sum_{n=1}^\infty\frac{(-1)^n}{n^2}\int_0^\infty dx x e^{-nx}$$
$$= T^2\left(1-\frac{1}{2}\right)\frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi^2 T}{12} \tag{11.96}$$

なので

$$\alpha = -\frac{\pi^2 T}{3e}\frac{d\ln J}{d\epsilon_F} \tag{11.97}$$

である．α の大きさは $\alpha \sim T/(e\epsilon_F)$ で見積もられる．

また $\boldsymbol{E}=0$ 及び $\nabla\mu=0$ として等方性を仮定する．このとき (11.82) 式から $\boldsymbol{q}'$ の被積分関数は $\boldsymbol{j}$ の被積分関数に η をかけただけであり，電場の影響がない $\boldsymbol{j}$ は (11.95) 式に温度勾配をかけたものなので

$$\boldsymbol{q}' = \frac{2\nabla T}{3T}\int_{-\infty}^\infty J\eta^2\frac{\partial\rho_0}{\partial\eta}d\eta \tag{11.98}$$

を得る．ここで $J = J_F$ を仮定すると

$$\boldsymbol{q}' = -\frac{2\pi^2}{9}TJ_F\nabla T \tag{11.99}$$

となる．この式と (11.75), (11.89) を比べると

$$\kappa + T\sigma\alpha^2 = \frac{\pi^2\sigma T}{3e^2} \tag{11.100}$$

が成り立つ．既に示した通り $\alpha\sim T/e\epsilon_F$ であり，フェルミ縮退が重要になる温度領域では α は非常に小さい．従って多くの場合で (11.100) 式の左辺第 2 項は無視できる．従って

$$\kappa \simeq \frac{\pi^2 T}{3e^2}\sigma \tag{11.101}$$

となる．これがビーデマン・フランツ (Wiedemann-Franz) の式である．

ビーデマン・フランツ則は 1853 年に Gustav Wiedemann と Rudolf Franz*11) によって実験的に報告された．その後 1872 年にローレンツ (Ludwig Lorenz) によって理論的に説明され，1900 年頃に古典電子系に対して Drude による分かりやすい理論が提出された．量子系での議論は Sommerfeld と Bethe*12) によるものが有名である．何れにせよ有限温度の系では電気伝導と熱伝導がカップルして生じていることは再認識してよい．

電気伝導の場合に気をつけておくべきは，電子系だけだと電気伝導率が発散してしまうことである．このことは古典的な Drude モデルによる解析からすぐ分かる．すなわち運動方程式を $md\boldsymbol{v}/dt + m\boldsymbol{v}/\tau = e\boldsymbol{E}$ として，定常近似で

*11) G. Wiedemann and R. Franz, Ann. Phys. **89**, 497 (1853).
*12) G. Sommerfeld and H. A. Bethe, Handbuch der Physik, **24**-2, S333 (1933).

$\boldsymbol{v} = e\boldsymbol{E}\tau/m$, 従って $\boldsymbol{j} = ne\boldsymbol{v} = ne^2\tau\boldsymbol{E}/m$ から電気伝導率が $\sigma = ne^2\tau/m$ となる．ここで格子と電子の間には相互衝突によるエネルギー及び運動量のやりとりがあることを考え，その特徴的時間が Drude 理論では緩和時間 τ として含まれており，τ が大きくなるにつれて電気伝導率が大きくなり，電子だけの系であれば定常化せず伝導率は発散する．このことは，分子同士の散乱によって生じる気体の熱伝導や粘性とは大きく異なった特徴となっている．従って電流を伝える媒体である格子の自由度の考慮が必要となる．

ここでの議論はボルツマン方程式に基づき，熱伝導率と電気伝導率の相互の関係を求めるのに留めた．具体的に輸送係数を決めるのには大変な計算が必要となるのは言うまでもない*13)．その一方で線形応答理論の一般論として電気伝導と熱伝導の関係を論じようという研究は古くからあった*14)．しかし熱的擾乱の場合は 9.4 節でも触れた通り摂動ハミルトニアンとして，その効果を書き下せないために，はじめから 9 章で紹介したような力学的議論は破綻してしまう．従って熱的擾乱と力学的擾乱を同等に扱い，オンサーガーの相反定理と矛盾なく扱うのが現在のところ最も普通のやり方になっている [29], [30]．また気体の熱伝導の場合は非線形摂動項の影響は小さいとしたが，電気伝導の場合は非線形効果が大きいと思われており，熱伝導と電気伝導の非線形問題は重要になる局面もあるかもしれない*15)．

11.4 まとめにかえて

初等的内容に限定して非平衡統計力学の内容を駆け足で紹介してみた．もちろん，本書は非平衡の多彩な一面のごく限られた面を紹介したに過ぎないし，ここで紹介した内容の多くは古典的かつ初等的内容に終始しており，最新の研究成果を紹介したものでもない．また記述の統一が取れておらず中途半端な印象が否めない．しかしながら実際に学部向けの授業として実施可能な内容をまとめたことには意味があるかもしれない．

ここでは意図的にグリーン関数法等の電子系の輸送現象の進んだ扱いを省略した．それらについては既に多くの良書があり，専門の遠い著者が書くべきではないと判断したからである．目に付いた幾つかの本を文献として挙げておく

*13) フェルミ液体論に基づいた熱伝導率の計算は例えば J. Sykes and G. Brooker, Ann. Phys. **56**, 1 (1970).

*14) 久保亮五の論文 J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957) のタイトルと同一のタイトルで，その第二論文として発表された R. Kubo, M. Yokota, and S. Nakajima, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 1203 (1957) で詳細に論じられている．

*15) 非線形熱伝導を議論する枠組自体は Zubarev によって論じられている [12]．しかしその枠組を 2 次摂動問題に適用した information theory (J. Casas-Vázquez, D. Jou and G. Leban, Rep. Prog. Theor. Phys. **62**, 1035 (1999)) は一般に正しくない結果を与えることが指摘されている．(H.-D. Kim and H. Hayakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 2473 (2003)).

に留めておこう[38]~[41]．またオーソドックスな非平衡統計力学の題材としては動的臨界現象やガラス転移等で盛んに使われるモード結合理論や動的くりこみ群がある．更にその先には一次相転移に伴うダイナミックスの問題もあり，それに伴うパターン形成の問題もある．しかし名前から察せられるように相転移，臨界現象の扱いが必要になるために本書の内容からは省いた．これについても川崎による教科書[14]の他に文献[42]~[44]を挙げておこう．また非平衡物理のソフトマターや高分子物理への応用がきっちりと紹介されている名著[45]も紹介しておこう．また本書ではあまり詳しく紹介しなかったランダムウォークや確率過程論の進んだ取り扱いについては文献[23]を紹介する．最後に砂等の散逸粒子系に非平衡物理の考え方をどう適用するかを説明した拙著[46]を紹介して文献の紹介を終わりにしたい．

本書で紹介したような基本的な概念は具体的な問題を考える上で基礎になる．従って紹介したあるいは紹介しきれていない様々な応用的分野において非平衡統計力学の考え方は有効であり，その応用によって新たな問題を解決でき，各学問分野が進展するものと信じて筆を置く．

演習問題

11.1 ブロッホ・ドミニシスの定理 (11.44) を示せ．

演習問題の略解

2.1　z 軸方向にゆるい温度差があるとする．温度 $T(z)$ の変化は平均自由行程 l 程度では非常に小さいものと仮定する．$z=0$ の単位時間，単位面積を通過する熱量（z 成分）を q とすると，熱伝導率 κ は以下の式を充たす．

$$q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}. \tag{A.1}$$

内部エネルギー ϵ は，

$$\epsilon(-l\cos\theta) \simeq \epsilon(0) - l\cos\theta\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial z}\right)_{z=0} \tag{A.2}$$

と近似でき，$z=0$ の単位面を単位時間あたりに通過し，角度が $(\theta, \theta+d\theta)$ の間にある分子数は

$$n\langle v\rangle \cos\theta \frac{1}{2}\sin\theta d\theta. \tag{A.3}$$

$z=0$ の面を通して，$z<0$ から $z>0$ に通過するエネルギーは

$$\begin{aligned} q &= -\frac{1}{2}\langle v\rangle l \frac{\partial \epsilon}{\partial z}\int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta \\ &= -\frac{1}{3} n\langle v\rangle l \frac{\partial \epsilon}{\partial z} \\ &= -\frac{1}{3} n\langle v\rangle l \frac{\partial \epsilon}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial z} \\ &= -\frac{1}{3} C\langle v\rangle l \frac{\partial T}{\partial z}. \end{aligned} \tag{A.4}$$

ただし $C = nd\epsilon/dT$ を用いた．

気体の単位体積あたりの熱容量を C とすると，熱伝導率は，

$$\kappa = \frac{1}{3}C\langle v\rangle l \tag{A.5}$$

で与えられる．

3.1　リュウビルの定理は本書で何度も出てくる古典力学の基本的な定理である．積分変数の変換に伴うヤコビアンが 1 になることを示すだけなので，単純に行列式を計算すれば確かに位相体積が変化しないことが分かる．しかしここでは流体力学のアナロジーに則った直感的な方法に従って示してみよう．

$6N$ 次元位相体積要素 $\Delta\Gamma_t$ を考える．$\rho(\Gamma_t, t)$ を分布関数とすると $\rho\Delta\Gamma_t$ が位相体積要素中の粒子数である．物質の保存則を考えれば

$$\frac{d(\rho\Delta\Gamma_t)}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\rho}{dt}\Delta\Gamma_t + \rho\frac{d\Gamma_t}{dt} = 0 \tag{A.6}$$

が成り立つ．一方静止した位相体積要素 $\Delta V = a^{6N}$ を考え，そのうちの 1 変数 q_1 に対する断面 ΔS を「流れる」粒子数は「流速」の q_1 成分 $v_{q_1} = \dot{q}_1$ を用いて $[\rho v_{q_1}(q_1+a, q_2, \cdots, p_{3N}) - \rho v_{q_1}(q_1, q_2, \cdots, p_{3N})]\Delta S = \partial(\rho v_{q_1})/\partial q_1 \Delta V$ と表される．他の $6N-1$ 成分にも同様の式が成り立つので流体力学の連続の式と同様な

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{v} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{v} = 0 \tag{A.7}$$

が成り立つ．ただし $\boldsymbol{v} = (\dot{\boldsymbol{q}}, \dot{\boldsymbol{p}})$ は $6N$ 次元の流速ベクトルである．(A.6) と (A.7) 式より

$$\frac{1}{\Delta\Gamma_t}\frac{d\Gamma_t}{dt} = \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{v} \tag{A.8}$$

であるので $6N$ 次元の非圧縮条件 $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{v} = 0$ がいえるとリュウビルの定理の証明が完了する．ここで正準方程式 (3.17) を用いると

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{v} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}} \cdot \dot{\boldsymbol{q}} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}} \cdot \dot{\boldsymbol{p}} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}}\right) + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}}\left(-\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}}\right) = 0 \tag{A.9}$$

となる．従ってリュウビルの定理が証明された．

3.2 まずフェルミオンのボルツマン方程式の正当性について現象論レベルで説明する．波数 $\boldsymbol{k}$ を持つフェルミオンの減少は ff_1 に比例するが，衝突後の状態 $\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}_1'$ が占有されていないことも必要であるために $(1-f_1')(1-f')$ にも比例する．従って減少数は両者の積 $ff_1(1-f')(1-f_1')$ に比例する．一方，波数 $\boldsymbol{k}$ のフェルミオンの増加は衝突前の $f'f_1'$ に比例し，更に衝突後の状態が占有されていない確率 $(1-f)(1-f_1)$ にも比例する．更に量子力学の可逆性より散乱確率の対称性

$$\sigma(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_1|\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}_1') = \sigma(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}_1'|\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_1) \tag{A.10}$$

が成り立つ．従って衝突項が

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\iiint d\boldsymbol{k}_1 d\boldsymbol{k}' d\boldsymbol{k}_1' [&\sigma(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_1|\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}_1') ff_1(1-f')(1-f_1{}') \\ &- \sigma(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_1|\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}_1') f'f'{}_1(1-f)(1-f_1)]\end{aligned} \tag{A.11}$$

となる．この衝突積分を零にする条件

$$f^{(0)} f_1^{(0)} (1-f'^{(0)})(1-f_1'^{(0)}) = f'^{(0)} f_1'^{(0)} (1-f^{(0)})(1-f_1^{(0)}) \tag{A.12}$$

を充たす平衡分布関数が

$$f^{(0)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu)} + 1} \tag{A.13}$$

であることは容易に確認できる．

次に H 関数

$$H = \int d\boldsymbol{r} \int d\boldsymbol{k} [f \ln f + (1-f)\ln(1-f)] \tag{A.14}$$

に対する H 定理の成立を示してみよう．ここで H 関数の時間微分は

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= \int d\boldsymbol{r} \int d\boldsymbol{k} \frac{\partial f}{\partial t} \ln\left(\frac{f}{1-f}\right) \\ &= -\int d\boldsymbol{r} \int d\boldsymbol{k} \left\{\boldsymbol{v} \cdot \nabla f + \dot{\boldsymbol{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{k}} f\right\} \ln\left(\frac{f}{1-f}\right) \\ &\quad + \int d\boldsymbol{r} \int d\boldsymbol{k} \int d\boldsymbol{k}_1 \int d\boldsymbol{k}' \int d\vec{k}_1' \sigma(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_1|\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}_1') \\ &\quad \times \{ff_1(1-f')(1-f_1') - f'f_1'(1-f)(1-f_1')\} \ln\left(\frac{f}{1-f}\right)\end{aligned} \tag{A.15}$$

で与えられる．このうち

$$\int d\boldsymbol{k}\dot{\boldsymbol{k}}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{k}}\ln\left(\frac{f}{1-f}\right) = \int d\boldsymbol{k}\dot{\boldsymbol{k}}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{k}}[f\ln f+(1-f)\ln(1-f)]$$
$$= \int dS_k\dot{\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{n}[f\ln f+(1-f)\ln(1-f)]$$
$$\to 0 \tag{A.16}$$

が成り立つ．ただし $\dot{\boldsymbol{k}}$ は $\boldsymbol{k}$ とは独立変数であり，$k\to\infty$ で分布関数が零になることを用いた．3 章の議論と (A.16) 式を組み合わせれば

$$\int d\boldsymbol{r}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}f\ln\frac{f}{1-f}=0 \tag{A.17}$$

も成り立つ．従って衝突積分だけを考えればよい．ここでリュウビルの定理や粒子の入れ換えを考慮すると $\int d\sigma\equiv\int d\boldsymbol{k}\int d\boldsymbol{k}_1\int d\boldsymbol{k}'\int d\boldsymbol{k}'_1\sigma(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1|\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}'_1)$ に対して

$$J\equiv\int d\sigma\{ff_1(1-f')(1-f'_1)-f'f'_1(1-f)(1-f_1)\}\ln\left(\frac{f}{(1-f)}\right)$$
$$=\int d\sigma\{ff_1(1-f')(1-f'_1)-f'f'_1(1-f)(1-f_1)\}\ln\left(\frac{f_1}{(1-f_1)}\right)$$
$$=\int d\sigma\{f'f'_1(1-f)(1-f_1)-ff_1(1-f')(1-f'_1)\}\ln\left(\frac{f'}{(1-f')}\right)$$
$$=\int d\sigma\{f'f'_1(1-f)(1-f_1)-ff_1(1-f')(1-f'_1)\}\ln\left(\frac{f'_1}{(1-f'_1)}\right)$$
$$=\frac{1}{4}\int d\sigma\{ff_1(1-f')(1-f'_1)-f'f'_1(1-f)(1-f_1)\}$$
$$\times\ln\left(\frac{ff_1(1-f')(1-f'_1)}{f'f'_1(1-f)(1-f_1)}\right) \tag{A.18}$$

が成り立つ．ここで

$$x\equiv ff_1(1-f')(1-f'_1),\quad y\equiv f'f'_1(1-f)(1-f_1) \tag{A.19}$$

と置くと

$$J=\frac{1}{4}\int d\sigma(x-y)\ln\left(\frac{x}{y}\right) \tag{A.20}$$

となる．3 章で示した通り任意の正の x,y に対して $(x-y)\ln\left(\frac{x}{y}\right)\leq 0$ が成り立ち，散乱確率は $\sigma(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1|\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}'_1)>0$ であるので $J\leq 0$ すなわち

$$\frac{dH}{dt}=\int d\boldsymbol{r}J\leq 0. \tag{A.21}$$

このようにフェルミオン系でも H 定理が成り立つ．

4.1 線形化ボルツマン演算子は

$$\mathcal{L}\phi\equiv-\int d\boldsymbol{v}_1\int d\sigma v_r f^{(0)}f_1^{(0)}(\phi+\phi_1-\phi'-\phi'_1) \tag{A.22}$$

で定義される．

ϕ と $\mathcal{L}\phi$ の内積は，

$$-\langle\phi,\mathcal{L}\phi\rangle=-\int d\boldsymbol{v}\phi\mathcal{L}\phi$$
$$=\int d\boldsymbol{v}\int d\boldsymbol{v}_1\int d\sigma v_r f^{(0)}f_1^{(0)}\phi(\phi+\phi_1-\phi'-\phi'_1) \tag{A.23}$$

である．$\boldsymbol{v} \leftrightarrow \boldsymbol{v}_1$ という入れ換えに対して，上式は対称であることを用いて式変形すると

$$
\begin{aligned}
-\langle \phi, \mathcal{L}\phi \rangle &= \int d\boldsymbol{v}_1 \int d\boldsymbol{v} \int d\sigma v_r f_1^{(0)} f^{(0)} \phi_1 (\phi_1 + \phi - {\phi'}_1 - \phi') \\
&= \frac{1}{2} \int d\boldsymbol{v} \int d\boldsymbol{v}_1 \int d\sigma v_r f^{(0)} f_1^{(0)} (\phi + \phi_1)(\phi_1 + \phi - {\phi'}_1 - \phi')
\end{aligned}
\tag{A.24}
$$

となる．更に，時間反転対称性を利用して $\boldsymbol{v} \leftrightarrow \boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}_1 \leftrightarrow \boldsymbol{v}_1'$ を入れ換えて，リュウビルの定理を用いると

$$
-\langle \phi, \mathcal{L}\phi \rangle = \frac{1}{4} \int d\boldsymbol{v} \int d\boldsymbol{v}_1 \int d\sigma v_r f^{(0)} f_1^{(0)} (\phi_1 + \phi - {\phi'}_1 - \phi')^2 \tag{A.25}
$$

すなわち

$$
\langle \phi, \mathcal{L}\phi \rangle \leq 0 \tag{A.26}
$$

が成立する．一方，固有値 0 は $\phi + \phi' = \phi' + \phi_1'$ すなわち ϕ が衝突不変量であるときに実現する．

4.2　m 次正方行列 $A = (a_{ij})$ の (i, j) 余因子を $\mathcal{A}_{ij}$ とし $B = (\mathcal{A}_{ij})$ とする．初等線形代数のよく知られた定理として

$$
a_{ik}\mathcal{A}_{kj} = \delta_{ij}|A| \tag{A.27}
$$

及び

$$
|A^t B| = |A||B| = |A|^m \tag{A.28}
$$

が成立する．従って

$$
|B| = |A|^{m-1}. \tag{A.29}
$$

今，恒等式

$$
\begin{aligned}
&\begin{pmatrix} A_{(m-2,m-2)} & A_{(2,m-2)} \\ A_{(m-2,2)} & A_{(2,2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{(m-2,m-2)} & B_{(2,m-2)} \\ 0_{(m-2,2)} & B_{(2,2)} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} A_{(m-2,m-2)} & 0_{(2,m-2)} \\ A_{(m-2,2)} & |A| I_{(m-2,m-2)} \end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{A.30}
$$

を考える．ここで $C_{(l,m)}$ は行列 C の $l \times m$ 部分行列を表し，$I = (\delta_{ij})$, O はゼロ行列を表すとする．(A.30) 式の両辺の行列式を取ると (A.28) で使った行列の積の行列式は行列式の積に書けることから

$$
|A|(\mathcal{A}_{m-1,m-1}\mathcal{A}_{m,m} - \mathcal{A}_{m-1,m}\mathcal{A}_{m,m-1}) = |A_{(m-2,m-2)}||A|^2. \tag{A.31}
$$

つまり元の行列が対称行列であれば

$$
\mathcal{A}_{m-1,m-1}\mathcal{A}_{m,m} - |\mathcal{A}_{m-1,m}|^2 = |A_{(m-2,m-2)}||A| \tag{A.32}
$$

が成立する．

ここでの議論は $m-1$ 行と $m-1$ 列をそれぞれ第 1 行，第 1 列と交換した行列に対しても成立する．行列の次元 (m) を上付き添え字として明示すると，交換によって $|A_{(m-2,m-2)}|$ は $(m-1) \times (m-1)$ の正方行列の (1,1) 余因子 $\mathcal{A}_{11}^{(m-1)}$ になり $\mathcal{A}_{m-1,m-1}$ は $\mathcal{A}_{11}^{(m)}$ になる．また $\mathcal{A}_{m-1,m}$ は $\mathcal{A}_{1,m}^{(m)}$ になる．更に $\mathcal{A}_{m,m} = |A^{(m)}|$ に他ならないので (A.32) 式は (4.82) 式と等価である．

4.3 BGK 方程式では局所平衡 $f_{eq} = f^{(0)}$ からのずれを表す 1 次摂動関数 $f^{(1)}$ の時間発展方程式は，速度 $\boldsymbol{v}$ に対して

$$-\frac{f^{(1)}}{\tau(C)} = \frac{Df^{(0)}}{Dt} + (\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{\nabla})f^{(0)} \tag{A.33}$$

で与えられる．ただし $D_t = \partial_t + \boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}$ であり，$\boldsymbol{u}$ をマクロ流速，$\boldsymbol{w} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}$ を速度ゆらぎとする．また問題で仮定した通り緩和時間 $\tau(C)$ は

$$\tau = A|\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}|^{-1} \propto 1/C \tag{A.34}$$

であるとする*1)．

4 章で示したように

$$\mathcal{D}^{(1)} \equiv \partial_t f^{(0)} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla f^{(0)} \tag{A.35}$$

は

$$\mathcal{D}^{(1)} = f^{(0)}\left\{\left(C^2 - \frac{5}{2}\right)\boldsymbol{w}\cdot\nabla\ln T + 2\widehat{\boldsymbol{C}\boldsymbol{C}} : \nabla\boldsymbol{u}\right\} \tag{A.36}$$

と書ける．ここで無次元の速度ゆらぎ $\boldsymbol{C} = \sqrt{m/2kT}\boldsymbol{w}$ を導入した．

熱流 $\boldsymbol{q}^{(1)}$ について i 成分は

$$q_i^{(1)} = \int d\boldsymbol{v}\frac{1}{2}m\boldsymbol{w}w^2 f^{(1)} \tag{A.37}$$

$$= -\frac{1}{2}m\int d\boldsymbol{v}\tau(C)f^{(0)}\left(C^2 - \frac{5}{2}\right)w^2 w_i w_j \nabla_j \ln T$$

$$= -\frac{A}{\pi^{3/2}}nk\left(\frac{2kT}{m}\right)\alpha_{ij}\nabla_j T \tag{A.38}$$

となる．ただし α_{ij} は

$$\alpha_{ij} = \int d\boldsymbol{C}e^{-C^2}CC_iC_j\left(C - \frac{5}{2}\right)$$

$$= \frac{4}{3}\pi\delta_{ij}\int_0^\infty dCC^5\left(C^2 - \frac{5}{2}\right)e^{-C^2}$$

$$= \frac{2}{3}\pi\delta_{ij} \tag{A.39}$$

である．従って熱伝導率 κ は

$$\kappa = \frac{2}{3}Ank\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{A.40}$$

となる．

粘性率を求めるには偏差ストレスを $\sigma_{ij} = -P_{ij} + nkT\delta_{ij}$ として

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial u_l}{\partial x_k}\int d\boldsymbol{v}f^{(0)}\tau m w_i w_j\left(\frac{mw_k u_l}{kT} - \frac{mw^2}{3kT}\delta_{kl}\right) \tag{A.41}$$

を計算する．熱伝導率を計算するのと全く同様の手続きで

$$\eta = \frac{16}{15}An\sqrt{\frac{mkT}{2\pi}} \tag{A.42}$$

となる．

以上より熱伝導率と粘性率の比について

---

*1) ハードコア系では $\tau \sim 1/(nd^2\sqrt{T/m})$ で与えられる．このとき密度依存性を無視し，熱速度が $|\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}|^2$ に比例することを思い出せ．

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{5}{4}\frac{k}{m} = \frac{5}{6}c_v \tag{A.43}$$

が成り立つ．ただし c_v は定積比熱

$$c_v = \frac{3k}{2m} \tag{A.44}$$

である．

6.1　遅い定常流の基礎方程式はストークス方程式

$$\eta\nabla^2\boldsymbol{u} = \nabla p, \quad \nabla\cdot\boldsymbol{u} = 0 \tag{A.45}$$

である．ただし p は圧力である．本問では流速 U の流れの中に置かれた半径 a の静止球に働く抵抗力を求めればよい．原点を球中心に選ぶ．境界条件は

$$\boldsymbol{u}(r=a) = 0, \quad \boldsymbol{u} \to U\boldsymbol{e}_x \quad r \to \infty \tag{A.46}$$

である．また (A.45) の両辺の発散を取れば圧力 p が

$$\nabla^2 p = 0 \tag{A.47}$$

を充たす．

ここで線形方程式 (A.45) はポアソン方程式と見なせる．従って解は圧力項を除いた同次方程式の一般解と非同次の特解の線形結合が解となっている．ここで同次の一般解は

$$\boldsymbol{u} = \nabla\Phi, \quad \nabla^2\Phi = 0 \tag{A.48}$$

という調和方程式を充たすスカラーポテンシャル Φ で表される．ここで第 2 式は非圧縮条件に他ならない．第 2 式を考慮すれば (A.45) の第 1 項は自動的にゼロになる．

今の流れでは x 軸回りで回転対称性を持つ．x 軸からの偏角を θ*2) として解は一様流 $\boldsymbol{U}_0 = U\boldsymbol{e}_x$ と球を置いたことによる速度場の擾乱（無限遠でゼロになる速度場）の重ね合わせで表現できる．擾乱流のうち $r \to \infty$ で正則な調和方程式の解は

$$\Phi(r,\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n r^{-n-1} P_n(\cos\theta) \tag{A.49}$$

である．ここで $P_n(\cos\theta)$ はルジャンドル多項式である．一様流はポテンシャル $\Phi_u = Ux = Ur\cos\theta$ と表現できるので $r = a$ での境界条件 (A.46) を充たすには $\Phi(r\to\infty,\theta) \propto \cos\theta$ が必要であり $n=1$ の項のみが寄与する．従って

$$\Phi = \frac{C_1\cos\theta}{r^2} = \frac{C_1 x}{r^3} = -C_1\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\right) \tag{A.50}$$

と考えられる．それに対応した流速の x, y, z 成分はそれぞれ

$$\boldsymbol{u}_\Phi = C_1\left(\frac{1}{r^3} - \frac{3x^2}{r^5}, -\frac{3xy}{r^5}, -\frac{3xz}{r^5}\right) \tag{A.51}$$

である．

同様に圧力も調和関数なので同様に

$$p = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\right) \tag{A.52}$$

である．一方，原点以外では $\nabla^2(1/r) = 0$ 及び $\nabla^2 r = 2/r$ であるから

*2)　従って $x = r\cos\theta$ となる．

$$\boldsymbol{u}_S = \frac{1}{2\eta}\nabla\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right) - \frac{1}{\eta r}\boldsymbol{e}_x \tag{A.53}$$

はストークス方程式の特解になっている．この x, y, z 成分は

$$\boldsymbol{u}_S = -\frac{1}{2\eta}\left(\frac{1}{r} + \frac{x^2}{r^3}, \frac{xy}{r^3}, \frac{xz}{r^3}\right) \tag{A.54}$$

である．

従って今流れは A を定数として

$$\boldsymbol{u} = U\boldsymbol{e}_x + \boldsymbol{u}_\Phi + A\boldsymbol{u}_S \tag{A.55}$$

である．(A.51), (A.54) から $r = a$ で $\boldsymbol{u} = 0$ を充たすには

$$U - \frac{A}{2\eta a} + \frac{C_1}{a^3} = 0, \quad \frac{A}{2\eta} + \frac{3C_1}{a^2} = 0 \tag{A.56}$$

であり，それらを解くことで

$$\begin{aligned} u_x &= U - \frac{aU}{r}\left(3 + \frac{a^2}{r^2}\right) - \frac{3x^2}{4r^3}Ua\left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right), \\ u_y &= -\frac{3xy}{4r^3}Ua\left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right), \\ u_z &= -\frac{3xz}{4r^3}Ua\left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right) \end{aligned} \tag{A.57}$$

を得る．この解から圧力も

$$p = p_\infty - \frac{3}{2}\eta a U\frac{x}{r^3} \tag{A.58}$$

と決まる．ただし圧力では無限遠での不定性 p_∞ が残る．

球に働く力は応力 P_{rx} の球表面での積分によって求まる．圧力テンソルの

$$P_{rx}|_{r=a} = \left(\frac{x}{r}P_{xx} + \frac{y}{r}P_{xy} + \frac{z}{r}P_{xz}\right)_{r=a} \tag{A.59}$$

という変換式を用い，歪み速度関係式

$$\begin{aligned} P_{xx} &= p - 2\eta\frac{\partial u_x}{\partial x}, \\ P_{xy} &= -\eta\left(\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y}\right), \\ P_{xz} &= -\eta\left(\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y}\right) \end{aligned} \tag{A.60}$$

を用いると，球表面上では

$$P_{rx} = \frac{1}{a}\left(p_\infty x - \frac{3}{2}\eta U\right) \tag{A.61}$$

である．従って球表面上で $x = a\cos\theta$ に注意して積分を実行すれば

$$\begin{aligned} F &= -2\pi\int_0^\pi d\theta \sin\theta P_{rx} \\ &= -2\pi\int_0^\pi d\theta \sin\theta\frac{1}{a}\left(p_\infty x - \frac{3}{2}\eta U\right) \\ &= 6\pi\eta U \end{aligned} \tag{A.62}$$

となる．ここで p_∞ の寄与がキャンセルすることは容易に確かめられる．$F = \zeta U$ と置けば (A.62) が求めるストークスの抵抗則である．

7.1[*3)] n ステップするウォーカーが訪れる異なるサイトの数を求める．n ステップするウォーカーが訪れるサイトの数を S_n とすると，

$$S_n = 1 + \sum_s {}'(F_1(s) + F_2(s) + \cdots + F_n(s)) \tag{A.63}$$

となる．右辺で，1 は原点を数えている．$F_j(s)$ は j 番目のステップで初めて s に訪れるウォーカーの確率である．(A.63) の和は原点を除く，サイト s を訪れる確率の和となる．ここで k ステップで初めて訪れるサイトの数を Δ_k とすると，

$$\Delta_k = S_k - S_{k-1}, \qquad k = 1, 2, \cdots \tag{A.64}$$

となるので，

$$\Delta_n = S_n - S_{n-1} = \sum_s {}' F_n(s) = -F_n(0) + \sum_s F_n(s) \tag{A.65}$$

が成り立つ．ここで母関数を

$$\Delta(z) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} z^n \Delta_n \tag{A.66}$$

で導入する．すると容易に

$$\begin{aligned}\Delta(z) &= \sum_{n=1}^{\infty} z^n \left(-F_n(0) + \sum_s F_n(s) \right) \\ &= -F(0, z) + \sum_s F(s, z) \end{aligned} \tag{A.67}$$

が成り立つことが分かる．ただし

$$F(s, z) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} z^n F_n(s) \tag{A.68}$$

である．

ここで $F(s,z)$ について考える．$P_n(s, s_0)$ を s_0 を出発し n ステップで s に辿り着く確率とし，$F_n(s, s_0)$ を s_0 を出発し n ステップ目で初めて s に辿り着く確率とする．これらの母関数を考えると，

$$G(s, s_0; z) \equiv \sum_{n=0} z^n P_n(s, s_0) = \delta_{s,s_0} + \sum_{n=1}^{\infty} z^n P_n(s, s_0) \tag{A.69}$$

及び

$$F(s, s_0; z) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} z^n F_n(s, s_0) \tag{A.70}$$

となる．

n ステップでサイト s に着くためには，j ステップで初めて s に辿り着き，そして，$(n-j)$ ステップで再び s に戻ってくればよく，j について和をとれば $s_0 \to s$ への全ての遷移が分かる．つまり，自明な時間発展則として

$$P_n(s, s_0) = \sum_{j=1}^{\infty} P_{n-j}(s, s) F_j(s, s_0) \tag{A.71}$$

が成立する．今 (A.71) 式に z^n をかけて，n について和を取り，母関数を考えると，

*3) 本問の解答は E. W. Montoroll and B. J. West, in *Fluctuation Phenomena*, edited by E. W. Montroll and J. L. Lebowitz (North-Holland, Amsterdam, 1979) に依る．

$$G(s,s_0;z)=\sum_{n=0}^{\infty}z^nP_n(s,s_0)=\delta_{s,s_0}+\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}z^jF_{n-j}(s,s_0)z^{n-j}P_{n-j}(s,s)$$
$$=\delta_{s,s_0}+G(s,s;z)F(s,s_0;z) \tag{A.72}$$

という関係式が成立する．ここで s_0 を原点 0 と置き，相対変位だけに依存すると仮定すれば (A.72) 式は

$$F(s,z)=\frac{G(s,z)-\delta_{s,0}}{G(0,z)} \tag{A.73}$$

と書き換えることができる．もちろん (A.73) 式では $F(s,z)=F(s,0;z)$, $G(s,z)=G(s,0;z)$ である．(A.73) 式の $G(s,z)$ について考えると，

$$G(s,z)=\sum_{n=0}z^nP_n(s)=P_0(s)+zP_1(s)+z^2P_2(s)+\cdots$$
$$=\delta_{s,0}+zP_1(s)+z^2P_2(s)+\cdots \tag{A.74}$$

が成り立つ．また全ての n に対して成り立つ確率の規格化条件

$$\sum_s P_n(s)=1 \tag{A.75}$$

より，(A.74) について s の和をとったものは

$$\sum_s G(s,z)=\sum_s(\delta_{s,0}+zP_1(s)+z^2P_2(s)+\cdots)$$
$$=\sum_s\delta_{s,0}+z\sum_s P_1(s)+z^2\sum_s P_2(s)+\cdots$$
$$=1+z+z^2+\cdots$$
$$=\frac{1}{1-z} \tag{A.76}$$

が成り立つ．

更に (A.73) を (A.67) に代入し (A.76) を使うと，

$$\Delta(z)=-F(0,z)+\sum_s F(s,z)$$
$$=-\frac{G(0,z)-1}{G(0,z)}+\sum_s\frac{G(s,z)-\Delta_{s,0}}{G(0,z)}$$
$$=-1+\sum_s\frac{G(s,z)}{G(0,z)}$$
$$=\frac{1}{(1-z)G(0,z)}-1, \tag{A.77}$$

(A.64) 式と $S_0=1$ から

$$S_n=1+\Delta_1+\cdots+\Delta_n, \tag{A.78}$$

S_n の母関数は

$$S(z)\equiv\sum_{n=0}^{\infty}S_nz^n=1+(1+\Delta_1)z+(1+\Delta_1+\Delta_2)z^2\cdots$$
$$=\sum_{n=0}^{\infty}z^n+\Delta_1z\sum_{n=0}^{\infty}z^n+\Delta_2z^2\sum_{n=0}^{\infty}z^n+\cdots$$
$$=\frac{1}{1-z}(1+z\Delta_1+z^2\Delta_2\cdots)$$
$$=\frac{1}{1-z}(1+\Delta(z))=\frac{1}{(1-z)^2G(0,z)} \tag{A.79}$$

である．ただし (A.66) と (A.77) を用いた．

ここで $G(0,z)$ について考える．$P_n(s)$ をウォーカーが n ステップ後に s に着く確率とし，$p(s-s')$ を $s' \to s$ へ移動する遷移確率とすると，マルコフ的な時間発展は

$$P_{n+1}(s) = \sum_{s'} p(s-s')P_n(s') \tag{A.80}$$

と表される．ここで母関数

$$G(s,z) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(s)z^n \tag{A.81}$$

を用いて，(A.80) に z^{n+1} をかけて和を取ると

$$\begin{aligned}
\sum_{n=0}^{\infty} P_{n+1}(s)z^{n+1} &= \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{s'} p(s-s')P_n(s')z^{n+1}, \\
-P_0(s) + \sum_{n=0}^{\infty} P_n(s)z^n &= z\sum_{s'} p(s-s')G(s',z), \\
-\delta_{s,0} + G(s,z) &= z\sum_{s'} p(s-s')G(s',z)
\end{aligned} \tag{A.82}$$

が成り立つ．ただし初期条件 $P_0(s) = \delta_{s,0}$ と $G(s,z)$ の定義式を用いた．

また，$G(s,z)$ の格子フーリエ変換を

$$g(k,z) = \sum_s G(s,z)e^{ik\cdot s} \tag{A.83}$$

とし，構造関数を

$$\lambda(k) = \sum_s p(s)e^{ik\cdot s} \tag{A.84}$$

で導入すると，(A.82) のフーリエ変換は

$$\begin{aligned}
\sum_s G(s,z)e^{ik\cdot s} &= z\sum_s\sum_{s'} p(s-s')G(s',z)e^{ik\cdot s} + \sum_s \delta_{s,0}e^{ik\cdot s}, \\
g(k,z) &= z\sum_s\sum_{s'} p(s-s')e^{ik\cdot(s-s')}G(s',z)e^{ik\cdot s'} + 1 \\
&= z\lambda(k)g(k,z) + 1
\end{aligned} \tag{A.85}$$

となる．よって，

$$g(k,z) = \frac{1}{1-z\lambda(k)} \tag{A.86}$$

が成立する．

(A.83) 式のフーリエ逆変換

$$G(s,z) = \frac{1}{N^d}\sum_{k=0} g(k,z)e^{-ik\cdot s} \tag{A.87}$$

を行い，k の連続極限を取ってみよう．すると

$$\sum_k \cdots = \frac{N^d}{(2\pi)^d}\int \cdots d^dk \tag{A.88}$$

が成り立つので，

$$G(s,z) = \frac{1}{(2\pi)^d}\int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{-ik\cdot s}}{1-z\lambda(k)}d^dk \tag{A.89}$$

という積分公式を得る．ここで $s = 0$ なら

$$G(0,z) = \frac{1}{(2\pi)^d}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{d^dk}{1 - z\lambda(k)} \tag{A.90}$$

となる．

ここまでのながれで大体分かったと思うが母関数を作るときに変数 z を用いているが $z = e^{-y}$ と置けば格子ラプラス変換を行っていることに他ならない．従ってウォーカーの長時間の振舞いは $y \to 0$，従って $z \to 1$ での母関数の振舞いから知ることができる．そのために $z \to 1$ での $G(0,z)$ の振舞いに注目する．ここで $G(0,z)$ の特性は構造関数 $\lambda(k)$ に依存する．

1 次元の場合は左右にウォーカーが等確率で動くので遷移確率は

$$p(1) = p(-1) = \frac{1}{2} \tag{A.91}$$

となる．よって (A.84) から，構造関数は

$$\lambda(k) = \frac{1}{2}(e^{ik} + e^{-ik}) = \cos k \tag{A.92}$$

である．(A.90) 式の複素積分をすると

$$G(0,z) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dk}{1 - z\cos k} = (1 - z^2)^{-1/2} \tag{A.93}$$

を得る*4)．

2 次元正方格子での遷移確率は，

$$p(0,\pm 1) = p(\pm 1, 0) = \frac{1}{4} \tag{A.94}$$

である．ここでウォーカーは最近接格子点にしか動かないと仮定した．よって構造関数は

$$\lambda(k) = \frac{1}{4}(e^{ik_1} + e^{-ik_1} + e^{ik_2} + e^{-ik_2}) = \frac{1}{2}(\cos k_1 + \cos k_2) \tag{A.95}$$

であり，(A.90) 式から

$$\begin{aligned}
G(0,z) &= \frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dk_1 dk_2}{1 - \frac{1}{2}z(\cos k_1 + \cos k_2)} \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2}\int_0^{\infty} du \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 dk_2 \exp\left\{-u\left(1 - \frac{1}{2}z(\cos k_1 + \cos k_2)\right)\right\} \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2}\int_0^{\infty} e^{-u} du \left(\int_{-\pi}^{\pi}\exp\left(\frac{1}{2}zu\cos k\right)dk\right)^2 \\
&= \int_0^{\infty} e^{-u} I_0^2\left(\frac{1}{2}zu\right)du
\end{aligned} \tag{A.96}$$

となる．ここで $I_0(y)$ はゼロ次の変形されたベッセル関数である．ただし変形ベッセル関数の積分表示

$$I_0(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} d\theta e^{x\cos\theta} \tag{A.97}$$

を用いた．公式集などを見れば分かるように，ベッセル関数にラプラス変換を施すと，更に変形することができ，第二種ルジャンドル関数 Q_n を用いて以下のように変形で

*4) 積分は $w = e^{ik}$ を用いて $\cos k = (w + w^{-1})/2$ と置き，極が $w_\pm = (1 \pm \sqrt{1 - z^2})/z$ にあることを利用し，積分経路を w 平面の単位円に取る．留数は $1/(z(w_+ - w_-)) = -1/(2\sqrt{1 - z^2})$ であることから求まる．

きる．

$$G(0,z)=\frac{2}{\pi z}Q_{-\frac{1}{2}}\left[\left(1-\frac{1}{2}z^2\right)\Big/\frac{1}{2}z^2\right]=\frac{2}{\pi}K(z). \tag{A.98}$$

ここで $K(z)$ は第二種完全楕円積分である．楕円関数の $z\to 1$ の漸近形は

$$\begin{aligned}K(z)&\equiv\int_0^1\frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-z^2x^2)}}\sim\int_0^1\frac{dx}{1-z^2x^2}\\&=\frac{1}{2}\int_0^1 dx\left(\frac{1}{1-zx}+\frac{1}{1+zx}\right)=\frac{1}{2z}\ln\left(\frac{1+z}{1-z}\right)\\&\sim-\frac{1}{2}\ln(1-z)\end{aligned} \tag{A.99}$$

となるので

$$G(0,z)\sim-\frac{1}{\pi}\log(1-z) \tag{A.100}$$

となる．

3 次元以上では，$z\to 1$ で $G(0,z)$ は有限値を持つので，

$$G(0,z)\sim G(0,1) \tag{A.101}$$

と考えてよい[*5)]．

次にタウバー型定理を用い，S_n の漸近挙動から，異なるサイトの数を求める．一般に級数

$$U(y)=\sum_n a_n e^{-ny} \tag{A.102}$$

は $y>0$, $a_n>0$ で収束し，$y\to\infty$ で，

$$U(y)\sim\phi(y^{-1}) \tag{A.103}$$

となることが知られている．ここで，

$$\phi(x)\equiv x^\sigma L(x) \tag{A.104}$$

であり $\sigma>0$，及び $L(x)$ は緩変動関数であるとき，$n\to\infty$ で

$$a_1+a_2+\cdots+a_n\sim\frac{\phi(n)}{\Gamma(\sigma+1)} \tag{A.105}$$

という関係になる．(A.93), (A.100), (A.101) を (A.77) に代入し，$z=e^{-y}$ と置くと，

$$\begin{aligned}\Delta(z)&\sim\left(\frac{2}{y}\right)^{1/2} && 1D\\&\sim\frac{1}{y}\frac{\pi}{\log\left(\frac{1}{y}\right)} && 2D\\&\sim\frac{1}{y}\frac{1}{G(0,1)} && 3D\end{aligned} \tag{A.106}$$

となる．タウバー型定理と対応させると

$$\begin{aligned}&1D\quad \sigma=\frac{1}{2}\quad L(x)=2^{1/2},\\&2D\quad \sigma=1\quad L(x)=\frac{\pi}{\log x},\\&3D\quad \sigma=1\quad L(x)=\frac{1}{G(0,1)}.\end{aligned} \tag{A.107}$$

---

*5) 3 次元の単純立方格子では $G(0,1)=4\frac{\sqrt{6}}{\pi^2}\Gamma(1/24)\Gamma(5/24)\Gamma(7/24)\Gamma(11/24)\simeq 1.51638$ となる．

(A.105) で $a_j \equiv \Delta_j$ と置くことによって，(A.78) から，各次元における，n ステップで訪れる異なるサイトの数の漸近挙動が次のように求められる．

$$\begin{aligned} &1D \quad S_n \sim \left(\frac{8n}{\pi}\right)^{1/2}, \\ &2D \quad S_n \sim \frac{\pi n}{\log n}, \\ &3D \quad S_n \sim \frac{n}{G(0,1)}. \end{aligned} \tag{A.108}$$

8.1 ランジュバン系での Jarzynski 等式の証明は以下の通りである[*6)]．

$\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}$ をそれぞれ系に含まれる古典粒子系の全配置，全運動量とし，$z = (\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ としよう．今，確率過程を考えるので状態 (z,t) から $(z', t+\delta t)$ への遷移確率を

$$P(z', t|z, t+\Delta t) \tag{A.109}$$

とすると

$$R(z', z; t) \equiv \frac{\partial}{\partial(\delta t)} P(z', t|z, t+\delta t)\ |_{\Delta t \to 0+} \tag{A.110}$$

が成立する．ここで λ を経路の変数とする．

$$R(z', z; t) \to R_\lambda(z', z). \tag{A.111}$$

よって分布関数の発展方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t}(z,t) = \int dz' f(z',t) R_\lambda(z',z) = \hat{R}_\lambda f \tag{A.112}$$

と書ける．正準方程式で時間発展する分は不変なので

$$\hat{R}_\lambda \exp[-\beta H_\lambda(z)] = 0 \tag{A.113}$$

が成立する．詳細釣り合いは

$$\frac{R_\lambda(z', z)}{R_\lambda(z, z')} = \frac{\exp[\beta H_\lambda(z)]}{\exp[-\beta H_\lambda(z')]}. \tag{A.114}$$

また時間と共に平衡状態に近づくので

$$\begin{aligned} &\lim_{t\to\infty} \hat{U}_\lambda(t) f_0(z) = \frac{1}{Z_\lambda}, \\ &\qquad \hat{U}_\lambda(t) \equiv \exp[\hat{R}_\lambda t] \end{aligned} \tag{A.115}$$

である．ただし $Z_\lambda = \int dz e^{-\beta H_\lambda(z)}$ である．

今，経路 λ がユニークに選択できるとして系がされる仕事を

$$W \equiv \int_0^{t_s} dt \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda}(z(t)) \tag{A.116}$$

定義する．この式は λ を端点からの経路長を表すパラメータと見做すと力 $F = -\partial_\lambda H_\lambda$ を受けてされる仕事に他ならない．

(A.116) 式を認めると Jarzynski 等式 $\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$ を導出するのは容易である．初期条件を

$$f(z,0) = {Z_0}^{-1} \exp[-\beta H_0(z)] \tag{A.117}$$

とする．時刻 t までの仕事は

*6) T. Hatano, Phys. Rev. E **60**, R5017 (1999).

$$w(t) = \int_0^t dt' \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda}(z(t')) \tag{A.118}$$

であり $W = w(t_s)$ となる．ここで $Q(z,t)$ を粒子軌跡の特定の部分集合での $e^{-\beta w(t)}$ の平均値とする．また $g(z,t) \equiv f(z,t)Q(z,t)$ としよう．初期時刻では $g(z,0) = f(z,0)$ が成立するようにしておく．このとき

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \langle e^{-\beta w(t_s)} \rangle = \int dz g(z,t) \tag{A.119}$$

がほぼ定義と等価である．このとき

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \left(\hat{R}_\lambda - \beta \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right) g \tag{A.120}$$

が成立する．

（証明）g の定義と線形演算子の性質より

$$\partial_t g = \partial_t f Q + f \partial_t Q \tag{A.121}$$

は自明．今，(A.121) 式の右辺第 1 項を考えよう．

$$\mu(t) \equiv e^{-\beta w(t)} \tag{A.122}$$

を導入すると

$$\dot{\mu} = -\beta \dot{w} \mu = -\beta \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda}(z(t))\mu(t) \tag{A.123}$$

である．$\dot{\mu}$ は $\partial_t Q$ の平均なので

$$f \partial_t Q = -\beta \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda}(z) g(z,t) \tag{A.124}$$

と書ける．

一方 (A.112) 式より

$$\partial_t f Q = \hat{R}_\lambda f Q = \hat{R}_\lambda g \tag{A.125}$$

が成立する．(A.124), (A.125) 式を (A.121) 式に代入すれば

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \left(R_\lambda - \beta \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right) g \tag{A.126}$$

となる．(証明終)

分布関数 f の初期条件 (A.117) より g の初期条件も

$$g(z,0) = f(z,0) = {Z_0}^{-1} e^{-\beta H_0(z)} \tag{A.127}$$

となる．初期条件をカノニカルに選ぶと (A.113) 式より，時間発展式 (A.120) において R_λ の寄与はない．従って時刻 t における $g(z,t)$ は

$$g(z,t) = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_\lambda(z)} = \frac{Z_\lambda}{Z_0} {f_\lambda}^c(z) \tag{A.128}$$

で与えられる．ただし ${f_\lambda}^c(z) = e^{-\beta H_\lambda}/Z_\lambda$ は，パラメータ λ で特徴づけられる相空間上のカノニカル分布である．以上のことを考慮すれば Jarzynski 等式

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = Z_0^{-1} \int dz e^{-\beta H_1(z)} \tag{A.129}$$

$$= \frac{Z_1}{Z_0} = e^{-\beta \Delta F} \tag{A.130}$$

を証明できる．

（証明）既に示した通り (A.120) 式において $\hat{R}_\lambda g$ の寄与はない．また $g(z,t)$ の時間発展は (A.128) 式で書ける．よって

$$\langle e^{-\beta W}\rangle \equiv \int dz f(z,t_s)\exp[-\beta w(z,t_s)] = \int dz g(z,t_s)$$
$$= \frac{1}{Z_0}\int dz e^{-\beta H_1(z)} = \frac{Z_1}{Z_0} = e^{-\beta\Delta F}. \qquad \text{(A.131)}$$

（証明終）

ランジュバン方程式において位置を x とすると

$$\dot{x} = p, \qquad \text{(A.132)}$$
$$\dot{p} = -\partial_x V_\lambda - \gamma p + \tilde{F}(t), \qquad \text{(A.133)}$$
$$H_\lambda = \frac{p^2}{2} + V_\lambda(x), \qquad \text{(A.134)}$$
$$\langle \tilde{F}(t_1)\tilde{F}(t_2)\rangle = 2D_p\delta(t_2 - t_1) \qquad \text{(A.135)}$$

が成立する．揺動散逸定理より

$$\gamma = \beta D_p \qquad \text{(A.136)}$$

であり，f の発展方程式は

$$\partial_t f = \{H_\lambda, f\}_{PB} + \gamma_p\partial_p(pf) + D_p\frac{\partial^2}{\partial p^2}f \qquad \text{(A.137)}$$

と書ける．ただし $\{H_\lambda, f\}_{PB} = iLf$ はポアソン括弧式であり，Liouville operator iL を与える．この (A.137) 式は $\partial_t f = R_\lambda f$ の形になっているので証明は有効である．

11.1 ここでは 4 体の相関が 2 体の相関の積に書けることを示せば十分 [40]．任意の演算子 X, Y に対する恒等式 (10.23) に着目して $Y = \tau H$, $X = c_p^\dagger$ ととると

$$[Y, X] = \tau\xi_p[c_p^\dagger c_p, c_p^\dagger] = \tau\xi_p X \qquad \text{(A.138)}$$

となる．ここで 1 電子ハミルトニアンが $H = \sum_p \xi_p c_p^\dagger c_p$ と書けるものとする．(A.138) 式は X に比例する演算子なので Y が n 個ある場合には再帰的に

$$[Y, [Y, \cdots [Y, [Y, X]]\cdots]] = (\tau\xi_p)^n X \qquad \text{(A.139)}$$

となる．よって

$$e^{\tau H}c_p^\dagger e^{-\tau H} = e^{\tau\xi_p}c_p^\dagger \qquad \text{(A.140)}$$

が成り立つ．同様に

$$e^{\tau H}c_p e^{-\tau H} = e^{-\tau\xi_p}c_p \qquad \text{(A.141)}$$

も成り立つ．2 体相関については個数演算子の固有状態から $\langle c_p^\dagger c_q\rangle_{eq} = \delta_{p,q}f(\xi_p)$ が成り立つ．ただし $f(x) = 1/(e^{\beta x}+1)$ である．4 体相関に関して状態変数を p, q, r, s 等から簡単のために 1,2,3,4 と置き換えて

$$\langle c_1^\dagger c_2^\dagger c_3 c_4\rangle_{eq} = -\langle c_2^\dagger c_1^\dagger c_3 c_4\rangle_{eq} = -\delta_{13}\langle c_2^\dagger c_4\rangle_{eq} + \langle c_2^\dagger c_3 c_1^\dagger c_4\rangle_{eq}$$
$$= -\delta_{13}\langle c_2^\dagger c_4\rangle_{eq} + \delta_{14}\langle c_2^\dagger c_3\rangle_{eq} - \langle c_2^\dagger c_3 c_4 c_1^\dagger\rangle_{eq} \qquad \text{(A.142)}$$

が成り立つ．ここで (A.140), (A.141) を用いると最後の 4 体相関は

$$
\begin{aligned}
\langle c_2^\dagger c_3 c_4 c_1^\dagger \rangle_{eq} &= \frac{tr(c_2^\dagger c_3 c_4 c_1^\dagger e^{-\beta H})}{tr e^{-\beta H}} \\
&= e^{\beta \xi_1} \frac{tr(c_2^\dagger c_3 c_4 e^{-\beta H} c_1^\dagger)}{tr e^{-\beta H}} \\
&= e^{\beta \xi_1} \frac{tr(c_1^\dagger c_2^\dagger c_3 c_4 e^{-\beta H})}{tr e^{-\beta H}} \\
&= e^{\beta \xi_1} \langle c_1^\dagger c_2^\dagger c_3 c_4 \rangle_{eq} \qquad \text{(A.143)}
\end{aligned}
$$

となる．これを (A.142) に代入すると

$$
\begin{aligned}
\langle c_1^\dagger c_2^\dagger c_3 c_4 \rangle_{eq} &= -\frac{\delta_{13}}{1+e^{\beta\xi_1}} \langle c_2^\dagger c_4 \rangle_{eq} + \frac{\delta_{14}}{1+e^{\beta\xi_1}} \langle c_2^\dagger c_3 \rangle_{eq} \\
&= \langle c_1^\dagger c_4 \rangle_{eq} \langle c_2^\dagger c_3 \rangle_{eq} - \langle c_1^\dagger c_3 \rangle_{eq} \langle c_2^\dagger c_4 \rangle_{eq} \qquad \text{(A.144)}
\end{aligned}
$$

を得る．(11.44) 式の場合に対応させると (A.144) 式で $1 = 2 = f$, $3 = 4 = g$, $1 \neq 4$ なので

$$
\begin{aligned}
\langle c_1^\dagger c_2^\dagger c_1 c_2 \rangle_{eq} &= \langle c_1^\dagger c_1 \rangle_{eq} - \langle c_1^\dagger c_1 \rangle_{eq} \langle c_2^\dagger c_2 \rangle_{eq} \\
&= \langle c_1^\dagger c_1 \rangle_{eq} \langle c_2 c_2^\dagger \rangle_{eq} \qquad \text{(A.145)}
\end{aligned}
$$

となり，添え字の 1,2 を f, g に置き換えれば証明が終わる．

参考文献

[1] L. M. Brown, A. Pais and B. Pippard eds., Twentieth Century Physics, AIP Press, 1995（1 章）.

[2] 広重徹, 物理学史 I,II, 培風館, 1967, 1968（1 章）.

[3] 田崎晴明, 熱力学 –現代的視点から–, 培風館, 1989（1 章）.

[4] 戸田盛和, 分子運動 30 講, 朝倉書店, 1996（2〜4,6,7,11 章）.

[5] S. Chapman and T. G. Cowling, The Mathematical Theory of Non-uniform Gases (Third Edition), Cambridge University Press, 1970（2〜4 章）.

[6] J. A. McLennan, An Introduction to Nonequilibrium Statistical Mechanics, Prentice Hall, 1989（2〜4 章）.

[7] R. Balescu, Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, 1975（2〜4 章）.

[8] P. Résibois and M. de Leener, Classical Kinetic Theory of Fluids, John Wiley & Sons, 1977（2〜4 章）.

[9] L. E. Reichel, A Modern Course in Statistical Physics, University Texas Press, 1980（2〜4,10,11 章）.

[10] E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevski, Physical Kinetics, Butterworth-Heinemann, 1981（2〜4,11 章）.

[11] J. R. Dorfman, An Introduction to Chaos in Nonequilibrium Statistical Mechanics, Cambridge University Press, 1999（2〜5 章）.

[12] D. Zubarev, V. Morozov and G. Röpke, Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes Vol.1 & 2, Akademie Verlag, 1996, 1997（2〜5 章, 9, 11 章）.

[13] 北原和夫・吉川研一, 非平衡系の科学 I, 講談社サイエンティフィック, 1994（2〜4 章）.

[14] 川崎恭治, 非平衡と相転移, 朝倉書店, 2000（2〜4 章, 9 章）.

[15] 中野藤生・服部真澄, エルゴード性とは何か, 丸善, 1994（5 章）.

[16] J. Bricmolnt, D. Dürr, M. C. Gallavotti, G. Ghirardi, F. Petriccione and N. Zanghi eds., Chance in Physics: Foundations and Perspective, Lecture Notes in Physics 574, Springer-Verlag, 2001（5 章）.

[17] C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997); J. Stat. Mech.: Theor. Exp. P09005 (2004)（5,8 章）.

[18] 北原和夫, 非平衡系の統計力学, 岩波書店, 1997（3 章）.

[19] ランダウ・リフシッツ, 統計物理学（第 3 版）, 岩波書店, 1980（6 章）.

[20] 戸田盛和, 久保亮五編, 統計物理学（岩波現代物理学の基礎第 2 版）, 岩波書店, 1978（7,9, 10 章）.

[21] 北原和夫, 非平衡系の科学 II, 講談社サイエンティフィック, 1994（7 章）.

[22] 藤坂博一, 非平衡系の統計力学, 産業図書, 1998（7,10 章）.

[23] 鈴木淳史, 現代物理数学への招待 –ランダムウォークからひろがる多彩な物理と数理, 臨時別冊・数理科学 SGC ライブラリ 47 , 2006（7 章）.

[24] D. J. Evans and D. J. Searles, Adv. Phys. **51**, 1529 (2002)（8 章）.

[25] Wm. G. Hoover, 小竹進監訳, 志田晃一郎訳, 計算統計力学, 森北出版, 1999（8 章）.

[26] C. Jarzynski, J. Stat. Phys. **98**, 77 (2000)（8 章）.

[27] 橋爪夏樹, 統計力学の発展と久保理論, 統計力学の進歩, 裳華房, 1981（9 章）.

[28] 鈴木増雄, 統計力学, 岩波書店, 1994（9 章）.

[29] 一柳正和, 不可逆過程の物理：日本統計物理学史から, 日本評論社, 1999（9,11 章）.

[30] 中嶋貞雄, 日本物理学会誌, **51**, 699 (1996) `http://wwwsoc.nii.ac.jp/jps/jps/butsuri/50th/noframe/50(10)/50th-p699.html` （9,11 章）.

[31] R. M. Zwanzig, J. Stat. Phys. **9**, 215 (1973)（10 章）.

[32] 関本謙, 揺らぎのエネルギー論, 岩波書店, 2004（10 章）.

[33] R. Zwanzig, Nonequilibrium Statistical Mechnaics, Oxford University Press, 2001（7 章,10 章）.

[34] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, Theory of Simple Liquids, 2nd Edition, Academic Press, 1990（10 章）.

[35] 川畑有郷, メゾスコピック系の物理学, 培風館, 1997（11 章）.

[36] 勝本信吾, メゾスコピック系, 朝倉書店, 2003（11 章）.

[37] 川畑有郷, 川村清編, 物理学会論文選集 III, メゾスコピック系（11 章）.

[38] 山田耕作, 凝縮系における場の理論：フェルミ液体から超伝導へ, 岩波書店, 2002.

[39] A. M. Zagoskin, Qunatum Theory of Many-Body Systems, Springer-Verlag, 1998.

[40] 高田康民, 多体問題, 朝倉書店, 1999.

[41] 西川恭治, 森弘之, 統計物理学, 朝倉書店, 2000.

[42] 土井正男・小貫明, 高分子物理・相転移ダイナミクス, 岩波書店, 1992.

[43] A. Onuki, Phase Transition Dynamics, Cambridge University Press, 2002.

[44] 太田隆夫, 非平衡系の物理学, 裳華房, 2000.

[45] M. Doi and S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, 1986.

[46] 早川尚男, 散逸粒子系の力学, 岩波書店, 2003.

索　引

マ

ヤ

ラ

欧字

著者略歴

早川 尚男
はやかわ ひさお

1962.2.1 名古屋で生まれる
1986.3 京都大学理学部物理学科卒業
1988.3 神戸大学大学院理学研究科修士課程修了（理学修士）
1991.3 九州大学大学院理学研究科博士後期課程修了（理学博士）
1991.4.1 東北大学理学部助手
1996.3.1 京都大学大学院人間・環境学研究科助教授
2003.4.1 京都大学大学院理学研究科助教授
2006.7.1 京都大学基礎物理学研究所教授
現在に至る．

専門 非平衡物理，粉体物理，輸送現象の理論

主要著書

散逸粒子系の力学（岩波書店，2003）．

臨時別冊・数理科学 SGC ライブラリ - 54

『非平衡統計力学』

著 者 早川 尚男

2007 年 3 月25日 初版発行

発行人 森 平 勇 三

数 理 科 学 編 集 部
TEL.(03)5474–8816
FAX.(03)5474–8817

編集スタッフ
平勢 耕介
伊崎 修通
大溝 良平

ホームページ http://www.saiensu.co.jp
ご意見・ご要望は sk@saiensu.co.jp まで．

発行所 © 株式会社 サ イ エ ン ス 社 TEL.(03)5474–8500(代表)
〒 151–0051 東京都渋谷区千駄ヶ谷 1–3–25 振替 00170–7–2387 (03)5474–8600(広告部)

組版 ビーカム
印刷 （株）シナノ 中澤貞雄
製本 （株）関川製本所 関川安博